



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

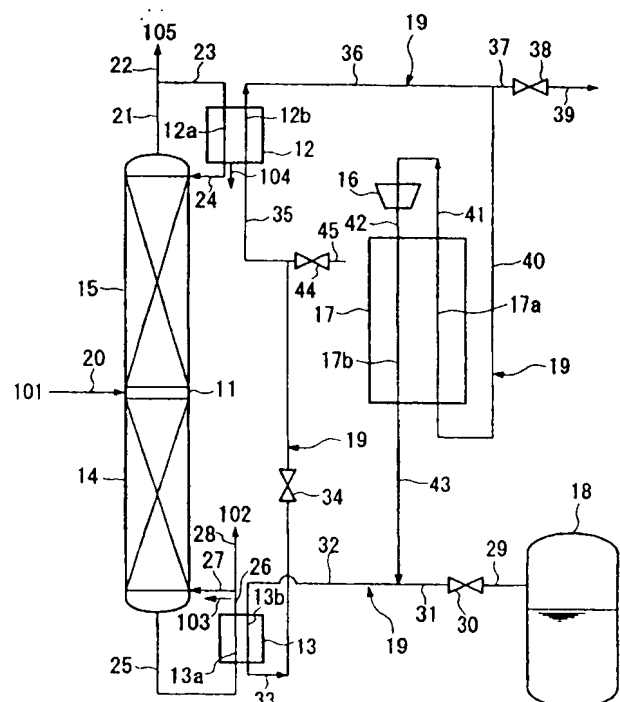
(51) 国際特許分類7 B01D 59/04, F25J 3/02		A1	(11) 国際公開番号 WO00/27509
			(43) 国際公開日 2000年5月18日(18.05.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/06198		(74) 代理人 弁理士 志賀正武, 外(SHIGA, Masatake et al.) 〒169-8925 東京都新宿区高田馬場三丁目23番3号 ORビル Tokyo, (JP)	
(22) 国際出願日 1999年11月8日(08.11.99)			
(30) 優先権データ 特願平10/318209 1998年11月9日(09.11.98) JP 特願平11/023255 1999年1月29日(29.01.99) JP 特願平11/150733 1999年5月28日(28.05.99) JP		(81) 指定国 JP, US	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本酸素株式会社 (NIPPON SANSO CORPORATION)[JP/JP] 〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目16番7号 Tokyo, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 林田 茂(HAYASHIDA, Shigeru)[JP/JP] 木原 均(KIHARA, Hitoshi)[JP/JP] 江越信明(EGOSHI, Nobuaki)[JP/JP] 川上 浩(KAWAKAMI, Hiroshi)[JP/JP] 〒105-0003 東京都港区西新橋1丁目16番7号 日本酸素株式会社内 Tokyo, (JP)			

(54)Title: METHOD AND APPARATUS FOR ENRICHMENT OF HEAVY COMPONENT OF OXYGEN ISOTOPES

(54)発明の名称 酸素同位体重成分の濃縮方法および装置

(57) Abstract

A method for enriching a heavy component of oxygen isotopes which comprises subjecting an oxygen material containing heavy components of oxygen isotopes to low temperature distillation to thereby enrich at least one of the following oxygen molecules containing one or more heavy components of oxygen isotopes:  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ , and  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ; and an apparatus therefor. A method for further enriching the at least one oxygen molecule enriched above, which comprises subjecting a plurality of oxygen isotope molecules containing the above heavy components of oxygen isotopes which have been enriched by the above low temperature distillation to isotope scrambling; and an apparatus therefor are also disclosed



(57)要約

酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の少なくとも一種を濃縮する酸素同位体重成分の濃縮方法および装置。

また上記低温蒸留により濃縮した上記酸素同位体重成分を含む複数種の同位体酸素分子について同位体スクランプリングを行うことにより、この同位体酸素分子の少なくとも一種をさらに濃縮する方法および装置。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EES	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	EES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BF	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TC	タークス
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 酸素同位体重成分の濃縮方法および装置

## 技術分野

本発明は、酸素の同位体重成分である $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ を濃縮する方法および装置に関し、詳しくは、これら酸素同位体を低温蒸留を用いて濃縮する方法および装置に関する。

また、低温蒸留の次に同位体スクランプリングを行って酸素同位体重成分をさらに濃縮する方法および装置に関する。

## 背景技術

天然の酸素には、 $^{16}\text{O}$ が99.759% (原子%、以下同様)、 $^{17}\text{O}$ が0.037%、 $^{18}\text{O}$ が0.204%の割合で含まれている。

これらのうち同位体重成分である $^{18}\text{O}$ は、トレーサーとして農学、生物学、医学などの分野で利用されている。

また、同位体重成分である $^{17}\text{O}$ は、核磁気モーメントをもつことから酸素化合物の核磁気共鳴による研究などに用いられている。

これら酸素同位体重成分の濃縮方法としては、蒸留、熱拡散、化学交換反応などがあるが、大量かつ低コストに生産する方法としては、蒸留が一般的に用いられており、蒸留法としては、原料として水、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ を用いる方法がある。

このなかで実績のある方法として挙げられるのは、原料として水を用いる水蒸留法と、原料として $\text{NO}$ を用いる $\text{NO}$ 蒸留法である。

水蒸留法は、Dostrovsky らによって実施された方法が知られており、この方法によって、濃度98～99%の $^{18}\text{O}$ を年間6kg、濃度25%の $^{17}\text{O}$ を年間1.5kg程度生産可能であることが報告されている。また、この方法によって得られた $^{17}\text{O}$ を、熱拡散法によりさらに濃縮することによって、高濃度の $^{17}\text{O}$ を採取する試みもなされている。

NO蒸留法は、NOが他の原料に比べて大きい相対揮発度をもつため上記同位体の分離効率が低い利点がある。

窒素の同位体濃縮にはこの方法が広く用いられており、通常、上記酸素同位体重成分は、窒素の同位体濃縮の副生産物として得られる。

しかしながら、上記従来技術では、次のような問題があった。

表1および表2に示すように、水素、窒素にも同位体重成分が存在するため、上記水蒸留法およびNO蒸留法では、酸素同位体軽成分( $^{16}\text{O}$ )と、水素の同位体重成分とからなる水、または酸素同位体軽成分( $^{16}\text{O}$ )と窒素の同位体重成分とからなるNOが濃縮される問題がある。

即ち、水蒸留法では、得られる同位体重成分濃縮物に、酸素同位体軽成分( $^{16}\text{O}$ )と重水素を含む水( $\text{HD}^{16}\text{O}$ 等)が混入しやすく、これが酸素同位体重成分を含む $\text{H}_2^{17}\text{O}$ 、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の濃縮を妨げるため、高濃度の酸素同位体重成分、例えば純度99%以上の $\text{H}_2^{18}\text{O}$ を工業的に得るのは難しかった。市販されている $\text{H}_2^{18}\text{O}$ の純度は97%程度である。

表1

質量数	水分子	存在比
18	$\text{H}_2^{16}\text{O}$	0.99728
19	$\text{H}_2^{17}\text{O}$	0.00037
19	$\text{HD}^{16}\text{O}$	0.00031
20	$\text{H}_2^{18}\text{O}$	0.00204
20	$\text{HD}^{17}\text{O}$	$1.15 \times 10^{-7}$
20	$\text{D}_2^{16}\text{O}$	$2.43 \times 10^{-8}$
21	$\text{HD}^{18}\text{O}$	$6.36 \times 10^{-7}$
21	$\text{D}_2^{17}\text{O}$	$9.00 \times 10^{-12}$
22	$\text{D}_2^{18}\text{O}$	$4.96 \times 10^{-11}$

表2

質量数	NO分子	存在比
30	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}$	0.99390
31	$^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	0.00037
31	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	0.00369
32	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	0.00203
32	$^{15}\text{N}^{17}\text{O}$	$1.37 \times 10^{-6}$
33	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	$7.55 \times 10^{-6}$



また、水の蒸発潜熱は比較的大きい（例えば酸素の蒸発潜熱に比べて約6倍大きい）ため、水蒸留装置は比較的大型で、かつ消費エネルギーが大きくなる。このため、水蒸留法は装置コスト、運転コストが大きくなる傾向があった。

また、NO蒸留法においても、得られる同位体重成分濃縮物に、窒素の同位体重成分と $^{16}\text{O}$ からなるNO（ $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ 等）が混入しやすく、高濃度の酸素同位体重成分濃縮物を得るのが難しい問題があった。

さらに、NOは腐食性、毒性ガスであること等の理由により、上記NO蒸留法では、実施するために多大なコストを要する問題があった。

#### 発明の開示

上記課題を解決するため本発明方法は、酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の少なくとも一種を濃縮することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、酸素同位体重成分を含む原料酸素を、規則充填物を規則充填してなる蒸留塔中に供給して低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の少なくとも一種を濃縮することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記低温蒸留の方法として、原料酸素を、規則充填物を規則充填してなる蒸留塔中に供給して、該蒸留塔中で下降液流と上昇ガス流とを該規則充填物の主として表面において気液接触させ、この際、液流とガス流が該規則充填物の表面上を塔軸方向に沿う主流れ方向に互いに対向して流れると同時に、該主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合が促進されつつ物質移動が行われるように蒸留を行う方法を採用することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法では、前記酸素の低温蒸留を行うにあたり、密度補正空塔

速度が、 $0.5 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以上、 $2.0 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以下、好ましくは  $0.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以上、 $1.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以下となるように蒸留を行うことが好ましい。

また本発明方法では、前記酸素の低温蒸留を行うにあたり、蒸留圧力が  $0.5$  乃至  $5 \text{ bar}$ 、好ましくは  $1.1$  乃至  $2.5 \text{ bar}$  の範囲内となるように蒸留を行うことが好ましい。

原料酸素としては、純度  $99.999\%$  以上の高純度酸素を用いるのが好ましい。特に、低温蒸留による高純度酸素製造装置から得られた低温の製品高純度酸素を用いるのが好ましい。

また本発明方法は、前記蒸留塔として3つの蒸留塔から構成されたものを用い、原料酸素をこれら第1乃至第3塔のうち第1塔にフィード部から供給し、第1塔の塔底部から抜き出した液またはガスの少なくとも一部を第2塔に供給し、第2塔から抜き出した液またはガスの少なくとも一部を第3塔に供給し、第3塔の塔頂部から  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  の濃度が  $10\%$  以上となるように濃縮されたガスを抜き出すことを特徴とする酸素同位体の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記第2塔内において塔の中間部に  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  の濃度ピークができ、かつ第2塔底部に、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  濃度が  $1\%$  以上、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  濃度が  $90\%$  以上、残部の大部分が  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  となる酸素同位体混合物が分離されるように蒸留を行うことを特徴とする酸素同位体の濃縮方法である。

また本発明方法は前記第3塔の塔底部に  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  濃度が  $90\%$  以上となるように濃縮された液またはガスが分離されるように蒸留を行うことを特徴とする酸素同位体の濃縮方法である。

また、本発明方法は、前記蒸留塔に、該蒸留塔から導出されたガスを冷却し液化させるコンデンサと、該蒸留塔から導出された液を加熱し気化させるリボイラを設け、該コンデンサおよびリボイラ内で前記導出ガスおよび導出液と熱交換する熱媒体流体として、窒素、酸素、空気、あるいは空気液化分離装置の廃ガスのうち少なくとも1つを用い、該熱媒体流体をコンデンサと

リボイラの間で循環使用することを特徴とする方法である。

また、前記蒸留塔としては、複数本の蒸留塔から構成されたものを用いるのが好ましい。

また本発明方法は、酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ を濃縮した後、同位体スクランプリングを行なって上記酸素同位体重成分を含む酸素分子の少なくとも一種の濃度を高めた濃縮物を得ることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

上記同位体スクランプリングとは複数種の同位体分子が存在するとき、各分子がその構成する相手の原子をランダムに変える現象の総称であり、後記する触媒による同位体交換反応はその典型的な例である。

また本発明方法は、前記同位体スクランプリングによって得られた酸素同位体重成分濃縮物を再度低温蒸留することにより、上記酸素同位体重成分を含む酸素分子の少なくとも一種の濃度をさらに高めた濃縮物を得ることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分の濃縮方法によって得られた酸素同位体重成分濃縮物を、さらに同位体スクランプリングを行うことによって、その中の少なくとも一成分の濃度を高めることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、上記方法によって得られた酸素同位体重成分濃縮物を、再々度低温蒸留することにより、少なくとも酸素同位体重成分 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度をさらに高めることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、上記方法によって得られた酸素同位体重成分濃縮物を、さらに低温蒸留することにより、酸素同位体重成分 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度を高めた酸素同位体重成分濃縮物と、 $^{17}\text{O}$ を含む酸素同位体重成分の濃度を高めた濃縮物とを得ることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分を含む酸素分子を濃縮する方法において、前記低温蒸留によって酸素同位体重成分を含む酸素分子を濃縮するに際し、複数の蒸留塔を用い、最終段階の蒸留塔の前の蒸留塔の塔内中間部に  $17\text{O}$   $18\text{O}$  の最大濃度が出現するように該蒸留塔を運転することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、触媒反応を利用した同位体交換反応であることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物に水素を添加してこれらを反応させることにより前記酸素同位体重成分を高濃度で含有する水を生成させ、この生成水を電気分解することにより酸素同位体重成分を含む酸素と水素に分離することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物を、無声放電、高周波放電あるいは電磁誘導によるプラズマ中を通過させることにより行なうことを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物に紫外線を照射し該濃縮物をオゾン化し、これを分解することにより行なうことを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物を、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$  および／またはこれらの混合物との酸化還元反応により行なうことを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物を  $1000^\circ\text{C}$  以上で高温熱処理することにより行う同位体交換反応であることを特徴とする酸素同位体重成分の

濃縮方法である。

また本発明方法は、前記濃縮物と水素との反応が、燃焼器による燃焼であることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記濃縮物と水素との反応が、該反応系にArなどの不活性ガスを希釈ガスとして供給し該濃縮物および水素を希釈して行なう触媒反応であることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法では、前記濃縮物と前記水素との触媒反応に使用する触媒としては、Pd、Pt、Rh、Ru、Ni、Cu、Au、Mn、およびこれらの金属の酸化物からなる群より選ばれた少なくとも1つを含むものを使用することができる。

さらには、この金属または金属酸化物（Pt、Pd、Rh等）をAl酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物、Cr酸化物、V酸化物、Co酸化物、Mn酸化物等に担持させた触媒からなる群より選ばれた少なくとも1種の触媒を含むものを使用することができる。

また本発明方法は、前記濃縮物と水素との反応により生成した水を冷却し凝縮させ、凝縮水を希釈ガスから分離し、該凝縮水を分離した希釈ガスを前記反応系に返送し循環使用することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記電気分解により発生する水素を、前記濃縮物に添加する水素として循環使用することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

また本発明方法は、前記電気分解により発生する酸素中の不純物を、触媒反応により酸化除去することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法である。

該触媒反応に使用する触媒としては、Pt、Pd、Rh、Ru、Au、Ni、Cu、Ag-Pdからなる群より選択される少なくとも1種を含むものが好適である。

さらには、この金属（Pt、Pd、Rh等）を前記金属酸化物（Al酸化物、Si酸化物等）に担持させた触媒からなる群より選択される少なくとも

1種を含むものが好適である。

また本発明を実施する装置は、酸素の低温蒸留によって、酸素同位体重成分を含む酸素分子  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  のうちの少なくとも1成分を濃縮する装置であって、規則充填物を充填してなる蒸留塔を備えたことを特徴とする酸素同位体の濃縮装置である。

同様に本発明の装置は、前記規則充填物が、蒸留塔中で下降液流と上昇ガス流とを接触させる際に、液流とガス流が該規則充填物の表面上を塔軸方向に沿う主流れ方向に互いに対向して流れると同時に、該主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合が促進されつつ物質移動が行われる形状を有するもの（自己分配促進型規則充填物）であることを特徴とする酸素同位体の濃縮装置である。

また本発明の装置は前記蒸留塔内の充填物の比表面積が  $350\text{ m}^2/\text{m}^3$  乃至  $1200\text{ m}^2/\text{m}^3$ 、好ましくは  $500\text{ m}^2/\text{m}^3$  乃至  $750\text{ m}^2/\text{m}^3$  であることを特徴とする酸素同位体の濃縮装置である。

本発明の酸素同位体の濃縮装置は、酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  のうちの少なくとも1成分を濃縮する少なくとも1つの蒸留塔と、該蒸留塔により得られた酸素同位体重成分濃縮物中における  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  のうちの少なくとも1つの濃度を、同位体スクランブリングによって高める少なくとも1基の同位体スクランブラーを備えていることを特徴とするものである。

また本発明装置は、前記同位体スクランブラーが、前記濃縮物の同位体交換反応を促進する同位体交換反応触媒を備えたものであり、この同位体交換反応触媒が、W、Ta、Pd、Rh、Pt、およびAuからなる群より選択された1種または2種以上を含むものであることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮装置である。

また本発明装置は、前記同位体スクランブラーが、前記濃縮物の同位体交

換反応を促進する同位体交換反応触媒を備えたものであり、この同位体交換反応触媒が、T i 酸化物、Z r 酸化物、C r 酸化物、M n 酸化物、F e 酸化物、C o 酸化物、N i 酸化物、C u 酸化物、A l 酸化物、S i 酸化物、S n 酸化物、およびV酸化物からなる群より選択された1種または2種以上を含むものであることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮装置である。

また本発明装置は、蒸留塔が、規則充填物を充填してなるものであり、該規則充填物が、蒸留塔中で下降液流と上昇ガス流とを接触させる際に、液流とガス流が該規則充填物の表面上を塔軸方向に沿う主流れ方向に互いに対向して流れると同時に、該主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合が促進されつつ物質移動が行われる形状を有するもの（自己分配促進型規則充填物）であることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮装置である。

また、本発明装置では、前記蒸留塔内の充填物の比表面積は、 $350\text{ m}^2/\text{m}^3$  乃至  $1200\text{ m}^2/\text{m}^3$ 、好ましくは  $500\text{ m}^2/\text{m}^3$  乃至  $750\text{ m}^2/\text{m}^3$  とすることができる。

また、本発明装置では、前記蒸留塔は、複数（ $n$ ）本の蒸留塔（ $A_1 \sim A_n$ ）を備え、塔  $A_k$ （ $k : n - 1$  以下の自然数）の塔底部と塔  $A_{k+1}$  の塔頂部が、塔  $A_k$  からの導出液を塔  $A_{k+1}$  に送る送液手段を介して導管で接続され、かつ塔  $A_k$  の下部と塔  $A_{k+1}$  の塔頂部が、塔  $A_{k+1}$  からの導出ガスを塔  $A_k$  に導く導管で接続されたものとすることができる。

また、本発明装置では、前記塔  $A_1$  の塔頂部にコンデンサを設け、前記塔  $A_{k+1}$  の塔底部にリボイラを設けるのが好ましい。

また、本発明では、前記コンデンサの第2流路と前記リボイラの第2流路とを接続する熱媒体流体循環経路を設け、該経路の途中に、空気、窒素、酸素等の熱媒体流体を循環させる循環手段を設けるのが好ましい。

前記循環手段は、低温圧縮機とすることかできる。

また前記循環手段は、常温圧縮機とすることもでき、この場合には、該常温圧縮機の入口側の熱媒体流体と、該常温圧縮機の出口側の熱媒体流体との間で熱交換を行わせる熱交換器を設けるのが好ましい。

また、本発明装置は、前記蒸留塔頂部にプレートフィン型熱交換器式コンデンサを設け、塔内の底部付近にコイル式リボイラまたはプレートフィン型熱交換器式リボイラを設け、該コンデンサの第1流路入口側に蒸留塔塔頂部からの導出ガスの少なくとも一部を該流路内に導入する導管を接続し、出口側には該流路から導出した流体を再度該蒸留塔頂部へ導入する導管を接続し、第2流路には熱媒体流体の循環用導管を接続し、前記コイル式リボイラまたはプレートフィン型熱交換器式リボイラに、前記循環用導管を接続し、該循環用導管に、導管内で熱媒体流体を循環させる循環手段を設けたものとすることもできる。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の酸素同位体の濃縮装置の一実施形態を示す概略構成図である。

図2は、第1図に示す濃縮装置に用いられる非自己分配促進型規則充填物の一例を示す斜視図である。

図3は、第1図に示す濃縮装置に用いられる非自己分配促進型規則充填物の他の例を示す斜視図である。

図4は、第1図に示す濃縮装置に用いられる自己分配促進型規則充填物の一例を示す斜視図である。

図5は、第1図に示す濃縮装置に用いられる自己分配促進型規則充填物の他の例を示す斜視図である。

図6は、第1図に示す濃縮装置に用いられる自己分配促進型規則充填物の他の例を示す斜視図である。

図7は、第1図に示す濃縮装置を用いた場合を例として、蒸留操作をシミュレートした結果を示すグラフである。

図8は、第1図に示す濃縮装置を用いた場合を例として、蒸留操作をシミュレートした結果を示すグラフである。

図9は、本発明の酸素同位体の濃縮装置の他の実施形態を示す概略構成図である。



図 1 0 は、本発明の酸素同位体の濃縮装置に用いられる蒸留塔の例を示す概略構成図である。

図 1 1 は、本発明の酸素同位体の濃縮装置のさらに他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 2 は、本発明の酸素同位体の濃縮装置のさらに他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 3 は、図 9 に示す濃縮装置を用いた場合を例として、蒸留操作をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 1 塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 1 4 は、図 9 に示す濃縮装置を用いた場合を例として、蒸留操作をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 2 塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 1 5 は、図 9 に示す濃縮装置を用いた場合を例として、蒸留操作をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 3 塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 1 6 は、本発明の酸素同位体重成分の濃縮装置のさらに他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 7 は、本発明の酸素同位体重成分の濃縮装置のさらに他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 8 は、本発明の酸素同位体重成分の濃縮装置のさらに他の実施形態を示す概略構成図である。

図 1 9 は、本発明の濃縮装置に用いられる同位体スクランブラーの一例を示す概略構成図である。

図 2 0 は、本発明の酸素同位体重成分の濃縮装置に用いられる同位体スクランブラーの他の例の主要部を示す概略構成図である。

図 2 1 は、図 1 7 に示す装置を用いた場合を例として、酸素同位体重成分の濃縮をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 1 蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 2 2 は、図 1 7 に示す装置を用いた場合を例として、酸素同位体重成分

の濃縮をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 2 蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 2 3 は、図 1 7 に示す装置を用いた場合を例として、酸素同位体重量成分の濃縮をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 3 蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 2 4 は、図 1 7 に示す装置を用いた場合を例として、酸素同位体重量成分の濃縮をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 1 蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 2 5 は、図 1 8 に示す装置を用いた場合を例として、酸素同位体重量成分の濃縮をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 2 蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 2 6 は、図 1 8 に示す装置を用いた場合を例として、酸素同位体重量成分の濃縮をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 3 蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

図 2 7 は、図 1 8 に示す装置を用いた場合を例として、酸素同位体重量成分の濃縮をシミュレートした結果を示すグラフであり、第 4 蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布を示すものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

図 1 は、本発明の酸素同位体の濃縮装置の一実施形態を示すもので、ここに示す濃縮装置は、規則充填物 1 4、1 5 を充填した充填塔である蒸留塔 1 1 と、蒸留塔 1 1 の塔頂部から導出されたガス（導出ガス）の少なくとも一部を冷却し液化させるコンデンサ 1 2 と、蒸留塔 1 1 の塔底部から導出された液（導出液）の少なくとも一部を加熱し気化させるリボイラ 1 3 と、コンデンサ 1 2 およびリボイラ 1 3 内で前記導出ガスおよび導出液と熱交換する熱媒体流体の貯留槽 1 8 と、熱媒体流体をコンデンサ 1 2、リボイラ 1 3 を経て循環させる循環経路 1 9 と、循環経路 1 9 内の熱媒体流体を循環させる送風（循環）手段であるブロー（圧縮機）1 6 と、熱媒体流体用の熱交換

器 1 7 を備えたものである。

蒸留塔 1 1 の下部には規則充填物 1 4 が充填され、上部には規則充填物 1 5 が充填されている。

規則充填物 1 4、1 5 としては、非自己分配促進型規則充填物、および／または自己分配促進型規則充填物を好適に用いることができる。

非自己分配促進型規則充填物は、蒸留塔 1 1 内を下降する液流と蒸留塔 1 1 内を上昇するガス流がその表面に沿って対向して流れ、かつ塔軸に垂直な断面方向の液流とガス流の混合が促進されずに気液接触が行われる形状・構造を有する充填物であり、例えばアルミニウム、銅、アルミニウムと銅の合金、ステンレススチール、各種プラスチック等からなる多数の板状物を主流れ方向（塔軸方向）に平行に配置したものを挙げることができる。

ここで、主流れとは蒸留塔内で塔軸方向に沿って下降する液流および上昇するガス流を示すもので、充填材表面における液流とガス流の界面（すなわち境界層）で生じる物質移動の流れに対しての塔軸方向の流れを指すものである。

典型的な非自己分配促進型規則充填物の例を図 2 および図 3 に示す。

図 2 は実開昭 5 6 - 2 0 6 2 4 号公報の第 7 図に、図 3 は実開昭 5 1 - 4 5 9 3 5 号公報の第 4 図にそれぞれ開示されたものである。

図 2 に示す非自己分配促進型規則充填物 5 1 は、塔軸方向に平行な板材からなるハニカム状の構造物である。

また、図 3 に示す非自己分配促進型規則充填物 5 2 は、互いに平行な複数の板材 5 2 a と、これら板材 5 2 a に対し垂直な複数の板材 5 2 b からなる格子状構造物を塔軸方向に沿って配置したものである。

自己分配促進型規則充填物は、蒸留塔 1 1 内を下降する液流と蒸留塔 1 1 内を上昇するガス流とを、該規則充填物の主として表面において気液接触させ、この際、液流とガス流が該規則充填物の表面上を塔軸方向に沿う主流れ方向に互いに対向して流れると同時に、該主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合が促進されつつ気液接触が行われる形状・構造を有する充填物であり、アルミニウム、銅、アルミニウムと銅の合金、ステ

ンレススチール、各種プラスチック等の薄板を各種規則形状に成形し、これを積層構造のブロック状にしたもので、構造化充填物とも称される。

典型的な自己分配促進型規則充填物の例を図4、図5および図6に示す。図4に示す例は特公昭57-36009号公報の第3図に、図5に示す例は特開昭54-16761号公報の第1図に、そして図6に示す例は特開昭54-15554号公報の第3図にそれぞれ開示されたものである。

これらの図に示す例はいずれも、この種の充填物の構成要素である波状薄板の形状を示したもので、厚さ0.1~0.3mmのアルミニウム等の金属薄板に、直径2~4mmの小孔(図中符号53a、54a、55a)を一定の規則性を有する配置で穿孔し、これを波形に成形したものである。

図4に示す自己分配促進型規則充填物53は、波型形状の複数の薄板を、塔軸線に平行に配置し、互いに接触するように積層してブロック状にしたもので、各薄板の波状溝は、塔軸線に対して傾斜し、かつ隣接する波型薄板はそれらの波状溝の形成方向が交差するように配置されている。さらに各薄板が水平面に対し垂直になるように配置された状態で、各薄板には塔軸線に対し直角をなす方向に沿って多数の列を形成して、かつ互いに間隔をおいて多数の孔53aが設けられている。このような構造の自己分配促進型規則充填物53においては、波型薄板に設けられた多数の孔53aの配置、孔53aの大きさ、数等により自己分配促進性能の度合いが異なるため、これらの条件の選択、組み合わせに特徴を有する発明が多数提案されている。

図5は自己分配促進型規則充填物の他の例の構成単位を示すもので、ここに示す自己分配促進型規則充填物54は、薄板を波状に成形して波状溝を形成するとともに、薄板に、波状溝に対し所定の角度をなす方向に形成された微小な波型溝(ひだ)54bを更に設けた点に特徴がある。

上記波状溝の形成方向は塔軸線に対して15~60°、微小な波型溝(ひだ)54bの形成方向は塔軸線に対して15~90°の範囲に設定するのが好ましい。また、微小波型溝(ひだ)54bの長さとは高さは、0.3~3mmが好ましい。また、符号54aは薄板に形成された孔を示す。

さらに図6に示す自己分配促進型規則充填物55は、波型薄板上に、波状

溝に対し所定の角度をなす方向に形成された微小な波型溝 5 5 b が設けられた部分と、これを設けない平滑な部分とが交互に配置された構造を有することを特徴とするものである。また、符号 5 5 a は薄板に形成された孔を示す。

更に、これら自己分配促進型規則充填物のブロックを蒸留塔に充填するに際しては、該ブロック毎に、あるいは複数個のブロック毎に、ブロックを、塔の断面におけるブロックの載置角度（波型薄板の載置角度）を、所定角度ずつ回転させて積み重ねていくのが好ましく、これにより、均一分配の効果を更に向上させることができる。

この種の充填物における詳細な形状・構造とその特徴及びその充填法の特徴は、上記 3 つの公報の他にも例えば特開平 5 8 - 2 6 9 9 7 号公報等にも紹介されている。

本発明では、上記 2 種の規則充填物（非自己分配促進型規則充填物、および自己分配促進型規則充填物）のうち、特に自己分配促進型規則充填物を用いるのが望ましい。

これは、自己分配促進型規則充填物を使用すると、蒸留塔内の下降液、上昇ガスの流れが均一となりやすく、気液接触効率を高めることができるためである。

また、上記充填物の比表面積は  $350 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  乃至  $1200 \text{ m}^2 / \text{m}^3$ 、好ましくは  $500 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  乃至  $750 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  とするのが望ましい。この比表面積が  $350 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  未満であると気液接触面積が不足し、気液接触効率が低下する。 $1200 \text{ m}^2 / \text{m}^3$  を越えるとフラッシングを起こすおそれがある。

また、蒸留塔 1 1 内における気液接触を効率よく行わせるために、蒸留塔 1 1 内には、1 または複数の液体捕集器および液体分配器（図示略）を設けるのが好ましい。

コンデンサ 1 2 は、蒸留塔 1 1 の塔頂部から導出したガスが導入される第 1 流路 1 2 a と、第 1 流路 1 2 a 内のガスと熱交換する熱媒体流体が流通する第 2 流路 1 2 b を有し、上記導出ガスを熱媒体流体と熱交換させることに

より冷却し液化させることができるようになっている。コンデンサ 12 としては、向流式または並流式のプレートフィン型熱交換器を用いるのが好ましく、特に蒸留に必要な熱媒体流体の流量が少なくて済むことから蒸留塔 11 の塔外に設ける非浸漬型が好ましい。

リボイラ 13 は、蒸留塔 11 から導出した液が導入される第 1 流路 13 a と、第 1 流路 13 a 内の液と熱交換する熱媒体流体が流通する第 2 流路 13 b を有し、上記導出液を熱媒体流体と熱交換させることにより加熱し気化させることができるようになっている。

リボイラ 13 としては、向流式または並流式のプレートフィン型熱交換器を用いるのが好ましい。

この場合、リボイラ 13 は、蒸留塔 11 の塔底部の塔外、塔内のどちらに設けてもよいが、塔外に設ける方が製作容易であるため好ましい。

なお、リボイラ 13 に代えて塔底部塔内にコイル式リボイラを設けることもでき、この場合は塔底部液の所要液量の点では有利であるが、伝熱面積、製作性の点で不利となる。

フロア 16 としては、常温圧縮機を用いることができる。

また、熱交換器 17 は、上記コンデンサ 12 の第 2 流路 12 b を経た熱媒体流体が導入される第 1 流路 17 a と、フロア 16 を経た熱媒体流体が導入される第 2 流路 17 b を有し、フロア 16 の入口側の第 1 流路 17 a 内の熱媒体流体と、出口側の第 2 流路 17 b 内の熱媒体流体との間で熱交換を行わせることができるようになっている。熱交換器 17 としては、向流式または並流式のプレートフィン型熱交換器を用いるのが好ましい。

以下、上記装置を用いた場合を例として、酸素同位体重量成分を含む酸素同位体分子のうち、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  および  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を濃縮する方法の一例を説明する。

まず、蒸留塔 11 の充填物 14 が充填された下部と、充填物 15 が充填された上部との中間位置に接続されたフィード部である導管 20 を通して、原料酸素ガス（フィード 101）を蒸留塔 11 内に供給する。

上記原料酸素ガスとしては、高純度酸素を用いるのが望ましい。高純度酸

素の製造方法としては、既知の高純度酸素製造装置を用いる方法、例えば特公平4-13628号公報、特開昭64-41748号公報、特開昭64-46563号公報、特開平3-17488号公報、特公平6-72740号公報等に記載された方法を採用することができる。

上記高純度酸素としては、予めアルゴン、炭化水素類、クリプトン、キセノン、弗素化合物（パーフルオロカーボン等）などの不純物を除去し、純度を99.999%以上となるまで高めたものを用いるのが好ましい。

高純度酸素を使用することにより、本発明の各工程における酸素同位体重成分の濃縮を阻害する成分がなくなり、各工程が良好に行われる。特に炭化水素が除去された原料酸素を用いることが安全上好ましい。

また低温蒸留を用いた高純度酸素製造装置から得られた低温の製品高純度酸素を用いると、原料酸素を寒冷源として利用できるため好ましい。なお原料酸素としては、液化酸素を用いることも可能である。

蒸留塔11内に供給された原料酸素ガスは、蒸留塔11内を上昇し充填物15を通過する際に、後述の還流液（下降液）と気液接触し蒸留される。

この過程で、上記成分のうち同位体重成分をふくむもの（ $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ など）は、高沸点であるため凝縮しやすく、凝縮液は還流液とともに下降液となって蒸留塔11内を流下する。

このため、同位体重成分濃度が減少した酸素ガス（ $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃縮ガス）が蒸留塔11の塔頂部に分離される。

濃縮されたガスは、導管21を通して蒸留塔11から導出され、その一部は導管23を通してコンデンサ12の第1流路12aに導入され、ここで第2流路12b内を流れる熱媒体流体と熱交換して凝縮し、還流液104として導管24を通して蒸留塔11の塔頂部に戻され、蒸留塔11内を流下する。

導管21を通して蒸留塔11から導出された上記濃縮ガスの他部は、導管22を通して廃ガス105として系外に排出される。

蒸留塔11の塔頂部に導入された還流液は、下降液となって、蒸留塔11内を上昇する原料酸素ガスと気液接触しつつ流下し、蒸留塔11の塔底部に到達する。この気液接触の過程において、下降液中には、液化しやすい酸素

重成分同位体が濃縮される。

蒸留塔 11 の塔底部に集められた液（以下、塔底部液ということがある）は、導管 25 を通してリボイラ 13 の第 1 流路 13 a に導入され、ここで第 2 流路 13 b 内を流れる熱媒体流体と熱交換して気化した後、導管 26 を通してリボイラ 13 から導出され、その一部（リボイルガス 103）が導管 27 を通して再び蒸留塔 11 の下部に導入され、蒸留塔 11 を上昇する上昇ガスとなる。

リボイラ 13 の第 1 流路 13 a から導出されたガスのうち残りの他部は、導管 28 を通して、酸素重成分同位体が濃縮した製品ガス 102 として系外に取り出される。

次に、コンデンサ 12 の第 2 流路 12 b、リボイラ 13 の第 2 流路 13 b に流通させる熱媒体流体の流れについて説明する。

熱媒体流体としては、窒素、酸素、空気、および空気液化分離装置の廃ガスのうち少なくとも 1 つを用いることができる。以下、熱媒体流体として窒素を用いた場合を説明する。

予め液体窒素を充填した貯留槽 18 内の窒素はガスの状態で熱媒体流体として導管 29 を通して貯留槽 18 から導出され、バルブ 30、導管 31、32 を経てリボイラ 13 の第 2 流路 13 b 内に流入し、第 1 流路 13 a 内の塔底部液（酸素）と熱交換する。

リボイラ 13 を経た窒素は、続いて、導管 33 を経てバルブ 34 で減圧され、この際、一部が凝縮する。

次いで、この窒素は、導管 35 を経てコンデンサ 12 の第 2 流路 12 b に流入し、第 1 流路 12 a 内の酸素ガスと熱交換し気化する。

気化した窒素は、導管 36、40 を通して熱交換器 17 の第 1 流路 17 a に導入され、ここで第 2 流路 17 b 内の窒素と熱交換し加熱され常温とされた後、フロア 16 に導入され、ここで昇圧される。

フロア 16 で昇圧された窒素は、熱交換器 17 の第 2 流路 17 b に導入され、ここで第 1 流路 17 a 内の窒素と熱交換して冷却された後、導管 43 を経て上記導管 31 に導入され、上記経路で循環する。



上記循環経路 19 とは、熱媒体流体である窒素を、コンデンサ 12 とリボイラ 13 の間で循環させる循環用導管である導管 31、32、33、35、36、40、41、42、43 からなる経路をいう。

上記方法では、バルブ 44 を有する導管 45 を通して、例えば貯留槽 18 内の液体窒素を上記導管 35 に導入し、寒冷源として装置に補給することが可能である。

また循環する窒素の一部を、バルブ 38 を備えた導管 37、39 を通して系外に排出することができる。

このように、熱媒体流体を循環使用することによって、熱媒体流体の寒冷を無駄なく利用し、エネルギー損失を最小限に抑え、運転コスト削減を図ることができる。

上記操作においては、蒸留塔 11 内の密度補正空塔速度を、 $0.5 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以上、 $2.0 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以下、好ましくは  $0.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以上、 $1.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以下となるように蒸留を行うのが好ましい。

この密度補正空塔速度が  $0.5 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  未満であると、気液間の物質移動が小となり、気液接触効率（蒸留効率）が小さくなり、 $2.0 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  を越えるとフラッディングが起こるおそれがあるため好ましくない。

また、塔内圧力は、0.5 乃至 5 bar、好ましくは 1.1 乃至 2.5 bar の範囲とするのが好ましい。

この圧力が 0.5 bar 未満であると蒸留操作が減圧蒸留（真空蒸留）となり、ポンプのリーク対策等、装置的配慮が必要となる。また圧力が 5 bar を越えると、上記 3 成分の相対揮発度がさらに 1 に近くなりこれらが分離しにくくなるため、蒸留塔内の所要充填高さが高くなり不利である。

上記酸素同位体の濃縮方法にあつては、規則充填物を充填してなる蒸留塔を用い、原料酸素の低温蒸留によって、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  と  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を濃縮するので、以下に示す効果が得られる。

以上説明したように、本発明の酸素同位体の濃縮方法は、規則充填物を充

填してなる蒸留塔を用い、酸素の低温蒸留によって、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ と $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ を濃縮するので、以下に示す効果が得られる。

(1) 原料として他の元素を含まない酸素を用いるため、水蒸留法やNO蒸留法に比べ、得られる濃縮物に、他元素の重成分同位体と $^{16}\text{O}$ との化合物が混入することがなく、高濃度の酸素同位体濃縮物を得ることができる。

(2) 原料となる酸素の蒸発潜熱が小さい(酸素の蒸発潜熱は水の蒸発潜熱の約 $1/6$ である)ため、水蒸留法に比べ、コンデンサ12およびボイラ13の交換熱量を小さくでき、装置のエネルギー消費量を小さくできる。このため、運転コスト削減が可能となる。また熱交換器の小型化が可能となり、装置コストが低減できる。

(3) 原料となる酸素が腐食性、毒性のガスでないため、腐食性、毒性のガスであるNOを原料として用いるNO蒸留法に比べ、取り扱い、安全性の点で有利である。

(4) 規則充填物14、15を使用した蒸留塔11を用いることによって、不規則充填材を用いた場合に比べ液ホールドアップ量の削減が可能となり、装置起動に要する時間を短縮することができる。またこれに伴って起動時に要する動力コスト等を低減し、運転コスト削減が可能となる。

(5) 規則充填物の使用により、蒸留塔11における気液接触効率を高め、同位体濃縮効率を高めることができる。

(6) 一般に、酸素同位体の分離係数は非常に1に近いので、蒸留塔として棚段蒸留塔を使用する場合には、理論的に数1000段の塔が必要となり圧力損失が大きくなる。また不規則充填物を用いた場合にも圧力損失が大きくなる。

これに対し、上記実施形態の方法では、圧力損失が小さい規則充填物14、15を使用した蒸留塔11を用いることによって、塔内圧を低く設定することができる。

塔内圧力を低くすることにより $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ に対する $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ の相対揮発度、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ に対する $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の相対揮発度を大きくすることができるため、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃縮効率を高めること

かできる。

(7) 規則充填物 14、15として、蒸留塔 11 内において主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合を促進しつつ気液接触を行わせる自己分配促進型規則充填物を用いることによって、気液接触効率を高め、酸素同位体の濃縮効率をいっそう向上させることができる。

(8) 蒸留塔 11 にコンデンサ 12、リボイラ 13 を設け、これらコンデンサ 12 とリボイラ 13 の間で窒素等の熱媒体流体を循環使用することによって、熱媒体流体の寒冷を無駄なく利用し、エネルギー損失を最小限に抑え、運転コスト削減を図ることができる。

また、原料酸素として、低温蒸留を用いた高純度酸素製造装置から得られた低温の製品高純度酸素を用いることによって、この原料酸素を寒冷源として使用でき、装置の運転コストを削減することができる。

また、前処理装置等の不純物除去装置を、酸素同位体濃縮装置の一部として設ける必要がなくなり、装置の簡略化、工程の容易化を図ることができる。

また、原料酸素として、純度 99.999% 以上の高純度酸素を用いることによって、不純物、例えばアルゴン、メタン等の炭化水素類、クリプトン、キセノン、パーフルオロカーボンなどが製品に混入するのを防ぐことができる。

特に、メタン等の炭化水素類が高濃度に濃縮されるのを防ぎ、発火等の事故を未然に防ぐことができる。

次に、上記プロセスによって蒸留塔 11 内で行われる気液接触、蒸留による酸素同位体重成分の濃縮過程についてコンピュータシミュレーションを行った結果について説明する。

本発明の蒸留塔の設計に採用した蒸留理論およびこのシミュレーションに採用した蒸留理論は、物質移動に関する速度論的モデルを用いており、いわゆる H.E.T.P (Height Equivalent to a Theoretical Plate) あるいは平衡段モデルは用いていない。

この速度論的モデルを用いた蒸留理論において、質量流束  $N$  は、拡散流束  $J$  と対流項  $\rho v$  を用いて次のように表される。

$$N = J_{GS} + \rho_{GS} V_{GS} \omega_{GS}$$

また、物質移動に関する相関式として次のものを掲げることができる。

$$Sh_{GS} (J_{GS}/N) = A_1 Re_G^{A_2} \cdot Sc_{GS}^{A_3}$$

ここで、 $Sh$ 、 $Re$ 、 $Sc$ は次式でそれぞれ定義される。

$$Sh_{GS} = Nd / (\rho_{GS} D_{GS} \Delta \omega_{GS})$$

$$Re_G = \rho_G U_G d / \mu_G$$

$$Sc_{GS} = \mu_{GS} / (\rho_{GS} D_{GS})$$

$N$  : 質量流束 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]

$J$  : 拡散流束 [ $\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ]

$d$  : 相当直径 [ $\text{m}$ ]

$D$  : 拡散係数 [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]

$\rho$  : 密度 [ $\text{kg}/\text{m}^3$ ]

$v$  : 速度 [ $\text{m}/\text{s}$ ]

$\omega$  : 濃度 [ $\text{kg}/\text{kg}$ ]

$Sh$  : シャーウッド数 [-]

$Re$  : レイノルズ数 [-]

$Sc$  : シュミット数 [-]

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  : 系によって決まる定数

添え字  $G$  : 気相

添え字  $S$  : 気液界面

この速度論的なモデルの良さは、多成分系における中間成分の物質移動を正確に予測できること、平衡段モデルによって計算を行った場合に起こるマーフリー効率や  $H.E.T.P$  が負の値をとるような非現実的な結果とならないことなどにある。

上記モデルについては、J.A.Wesselingh: "Non-equilibrium modelling of distillation" IChemE Distillation and Absorption '97, vol.1, pp.1-21 (1997)に詳しく記載されている。

次に、図1に示す濃縮装置を用いた場合を例として、上記式を用い、酸素重成分同位体の濃縮過程のシミュレーションを行った結果を説明する。

天然の酸素には、3種の同位体 ( $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ ) が含まれており、その存在比は、 $^{16}\text{O}$  が 99.759%、 $^{17}\text{O}$  が 0.037%、 $^{18}\text{O}$  が 0.204% である。

従って、酸素分子としては、 $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  の6種があるが、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$  は存在比が非常に小さいため、表3に示すように、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  の3種の成分の存在比は非常に小さい。

表 3

質量数	酸素分子	存在比
32	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	0.99519
33	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$	0.00074
34	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	0.00407
34	$^{17}\text{O}^{17}\text{O}$	$1.37 \times 10^{-7}$
35	$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$	$1.51 \times 10^{-6}$
36	$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$	$4.16 \times 10^{-6}$

このため、このシミュレーションにおいては、存在比の小さい  $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  の存在を無視し、原料酸素を、3種の成分 ( $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) からなる3成分系として扱った。

表4は充填物の比表面積を一定 ( $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ )、製品酸素同位体 ( $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) の濃度をほぼ一定値に固定して運転圧力を変化させた場合の他の諸元の変化を検討した結果を示すものである。

表5は塔内圧力、塔径、充填高さ (塔の全高) を一定にして、充填物の比表面積を変化させた場合 ( $500$ 、 $750$ 、 $900 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ) の他の諸元の変化を比較したものである。

表 4

		ケース 1	ケース 2	ケース 3	ケース 4	ケース 5
充填物の 比表面積( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )		500	500	500	500	500
蒸留塔の内径 (m)		1.970	1.780	1.635	1.555	1.525
塔上部の充填高(m)		62	70	80	75	82
塔下部の充填高(m)		194	231	280	327	363
塔の全高 (m)		256	301	360	402	445
リサイクル/コンデンサ 交換熱量(kW)		1900	1900	1900	1900	1900
圧力 (bar)		0.6-1.0	1.1-1.7	2.0-2.9	3.0-4.2	4.0-5.6
密度補正空塔速度 ( $\text{m/s}(\text{kg}/\text{m}^3)^{1/2}$ )		1.4-1.7	1.4-1.6	1.3-1.5	1.3-1.4	1.2-1.3
フィード 101	圧力 (bar)	0.7	1.2	2.2	3.2	4.2
	流量 (mol/s)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$7.38 \times 10^{-4}$	$7.38 \times 10^{-4}$	$7.38 \times 10^{-4}$	$7.38 \times 10^{-4}$	$7.38 \times 10^{-4}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	$4.07 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$
製品 ガス 102	圧力 (bar)	1.0	1.7	2.9	4.2	5.6
	流量 (mol/s)	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148	0.0148
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$8.62 \times 10^{-3}$	$8.61 \times 10^{-3}$	$8.63 \times 10^{-3}$	$8.59 \times 10^{-3}$	$8.60 \times 10^{-3}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	0.199	0.194	0.188	0.179	0.176
リサイクル ガス 103	圧力 (bar)	1.0	1.7	2.9	4.2	5.6
	流量 (mol/s)	278	286	296	305	313
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$8.62 \times 10^{-3}$	$8.61 \times 10^{-3}$	$8.63 \times 10^{-3}$	$8.59 \times 10^{-3}$	$8.60 \times 10^{-3}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	0.199	0.194	0.188	0.179	0.176
還流 液 104	圧力 (bar)	0.6	1.1	2.0	3.0	4.0
	流量 (mol/s)	273	280	288	296	303
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$6.20 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-4}$	$6.21 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-4}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-3}$
廃 ガス 105	圧力 (bar)	0.6	1.1	2.0	3.0	4.0
	流量 (mol/s)	0.985	0.985	0.985	0.985	0.985
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$6.20 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-4}$	$6.21 \times 10^{-4}$	$6.20 \times 10^{-4}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	$1.15 \times 10^{-3}$	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.30 \times 10^{-3}$	$1.45 \times 10^{-3}$	$1.50 \times 10^{-3}$

(塔の全高には、液体捕集器、液体分配器の高さは含まれていない)

表 5

		ケース 2	ケース 6	ケース 7
充填物の 比表面積( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )		500	750	900
蒸留塔の内径 (m)		1 780	1 780	1 780
塔上部の充填高さ(m)		70	60	55
塔下部の充填高さ(m)		231	241	246
塔の全高 (m)		301	301	301
リボイル/コンデンサ 交換熱量 (kW)		1900	1515	1045
圧力 (bar)		1.1-1.7	1.1-1.7	1.1-1.5
密度補正空塔速度 ( $\text{m/s}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-1/2}$ )		1.4-1.6	1.1-1.3	0.8-0.9
フィード 101	圧力 (bar)	1.2	1.2	1.2
	流量 (mol/s)	1.00	1.00	1.00
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$7.38 \times 10^{-4}$	$7.38 \times 10^{-4}$	$7.38 \times 10^{-4}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	$4.07 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$	$4.07 \times 10^{-3}$
製品 ガス 102	圧力 (bar)	1.7	1.7	1.5
	流量 (mol/s)	0.0148	0.0148	0.0148
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$8.61 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.09 \times 10^{-2}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	0.194	0.201	0.174
リボイル ガス 103	圧力 (bar)	1.7	1.7	1.5
	流量 (mol/s)	286	228	156
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$8.61 \times 10^{-3}$	$1.13 \times 10^{-2}$	$1.09 \times 10^{-2}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	0.194	0.201	0.174
還 流 液 104	圧力 (bar)	1.1	1.1	1.1
	流量 (mol/s)	280	223	154
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$6.20 \times 10^{-4}$	$5.80 \times 10^{-4}$	$5.86 \times 10^{-4}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^{-3}$
廃 ガス 105	圧力 (bar)	1.1	1.1	1.1
	流量 (mol/s)	0.985	0.985	0.985
	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度(-)	$6.20 \times 10^{-4}$	$5.80 \times 10^{-4}$	$5.86 \times 10^{-4}$
	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度(-)	$1.22 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$	$1.52 \times 10^{-3}$

(塔の全高には、液体捕集器、液体分配器の高さは含まれていない)

図 7 は、上記シミュレーションによって得られたケース 1 ～ 5 の塔内圧力、塔径、塔の充填高さの関係を示すものである。

図 7 より、充填物の比表面積が一定の条件で、塔内圧力を上昇させることにより、塔の容積を小さくすることができることがわかる。

しかし、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  の濃縮率をほぼ一定にした場合、塔内圧の上昇とともに充填高さが高くなる傾向があり、3 ～ 4 bar 以上では、塔容積を小さくできる効果は少なくなる。

また、表5より、充填物の比表面積を500、750、900  $\text{m}^2/\text{m}^3$ とした場合の比較において、塔の充填高さを一定としたときに、濃縮効率の点で充填物比表面積750  $\text{m}^2/\text{m}^3$ が有利であることがわかる。

一方、塔内圧力を低くすることにより、塔径は大きくなるものの、同時に160160に対する160170の相対揮発度、160160に対する160180の相対揮発度を大きくすることができるため、160170、160180の濃縮効率を高めることができる。

図8は、上記シミュレーションによって得られた蒸留塔11内の上記3成分(160160、160170、160180)の濃度分布を示すものである。

この図より、上記成分のうち160180の濃度は、蒸留塔11の塔頂部から塔底部にかけて徐々に上昇することがわかる。

これに対し、上記成分のうち160170の濃度は、蒸留塔11の塔頂部から塔底部にかけて一旦上昇してピークに達し、その後塔底部に近づくに従い徐々に減少することがわかる。

このように、1つの蒸留塔を用いて160170の濃縮を試みる場合には、160170の濃縮可能な濃度に一定の限界があることがわかる。

このため、160170の濃度を、例えば10%以上に高めるには、複数の蒸留塔を用い、1つめの蒸留塔で160170を濃縮し、得られた濃縮物をさらに2つ目以降の蒸留塔で濃縮する方法が有効であると考えられる。

図9は、160170および160180、特に160170を高濃度に濃縮するために好適な濃縮装置を示すもので、ここに示す濃縮装置は、3本の蒸留塔(A1～A3)を備えている。

第1塔A1の塔底部と第2塔A2の中間部(塔頂部と塔底部との中間位置)は導管56a、57aで接続され、第2塔A2の塔底部と第3塔A3の中間部は導管56b、57bで接続されている。また第3塔A3の塔底部には導管56cが接続され、導管56c、57cを通して第3塔A3の塔底部液を系外に導出することができるようになっている。



また、第1塔A1の中間部に接続された導管58は、原料酸素を第1塔A1内に導入するフィード部である。

また、導管59a、59bは第2塔A2の塔頂部から導出されたガスを第1塔A1内に戻すためのもので、導管59bは、上記フィード部である導管58の接続位置と塔底部との中間位置に接続されている。

導管59bには、フロア59cが設けられており、第2塔A2からの導出ガスを加圧して第1塔A1内に送ることができるようになっている。

第1乃至第3塔A1～A3の塔頂部付近にはそれぞれコンデンサ60a、60b、60cが設けられており、塔A1～A3の塔底部付近にはそれぞれリボイラ61a、61b、61cが設けられている。

上記濃縮装置を使用する際には、まず原料酸素ガス(111)をフィード部である導管58を通して第1塔A1に導入し、塔A1内で蒸留を行い、重成分同位体濃度が高められた塔底部液をリボイラ61aで気化させ一部を導管57aを通して第2塔A2の中間部に導入する。

この塔底部液は導管56a'または導管56a''から製品として抜き出してもよい。

第2塔A2内に導入したガスを第2塔A2内で蒸留し、重成分同位体濃度がさらに高められた塔底部液をリボイラ61b、導管57bを経て第3塔A3に導入し、ここでさらなる蒸留を行うことによって、重成分同位体濃度がさらに高められた塔底部液を得る。

この塔底部液は導管56b'または導管56b''から製品として抜き出してもよい。

この際、塔内圧力、塔高、塔径、充填物種類等の各種条件を適宜設定することによって、最終段階の蒸留塔A3の前の蒸留塔である第2塔A2において、塔の中間部に $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ の濃度ピークができ、かつ第2塔A2底部に、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度が1%以上、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度が90%以上、残部の大部分が $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ となる酸素同位体混合物が分離されるようになるのが好ましい。

また、この際、第2塔A2の塔頂部付近のガスを導管59a、59bを通

し、ブローア 59 c を用いて加圧した後に第 1 塔 A 1 に導入することにより、回収率を高めることができる。即ち第 1 塔 A 1 内における同位体濃縮効率を向上させることができる。

次いで、第 3 塔 A 3 の塔底部液をリボイラ 61 c、導管 57 c を経て製品ガス (120) として系外に導出する。上記蒸留操作においては、上記各種条件を適宜設定することによって、製品ガス (120) 中の  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  濃度を 90% 以上に高めることができる。

また、第 3 塔 A 3 の塔頂部のガスを導管 57 d を通して製品ガス (118) として系外に導出する。上記蒸留操作においては、上記各種条件を適宜設定することによって、製品ガス (118) 中の  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  濃度を 10% 以上に高めることができる。

図中符号 111~120 は、それぞれ導管 58 を通して第 1 塔 A 1 に導入する原料酸素ガス (111)、第 1 塔 A 1 の塔頂部から導出されたガス (112)、第 1 塔 A 1 の塔頂部から導出されたガスをコンデンサ 60 a で液化した凝縮液 (113)、リボイラ 61 a を経て導管 57 a を通して第 2 塔 A 2 に導入されるガス (114)、第 2 塔 A 2 の塔頂部から導出され導管 59 b を通して第 1 塔 A 1 に戻されるガス (115)、第 2 塔 A 2 から導出されコンデンサ 60 b で液化され再び第 2 塔 A 2 に戻される液 (116)、リボイラ 61 b を経て導管 57 b を通して第 3 塔 A 3 に導入されるガス (117)、第 3 塔 A 3 の塔頂部から導出されたガス (118)、第 3 塔 A 3 の塔頂部から導出されコンデンサ 60 c で液化され再び第 3 塔 A 3 に戻される液 (119)、リボイラ 61 c を経て導管 57 c を通して第 3 塔 A 3 から導出されるガス (120) を示すものである。

このように、蒸留塔を 3 つの蒸留塔、すなわち第 1 乃至第 3 の塔 A 1 乃至 A 3 で構成することによって、第 1 塔 A 1 で濃縮した酸素同位体を第 2 塔 A 2、第 3 塔 A 3 で更に濃縮することができる。

従って、1 つの蒸留塔を用いる場合に比べ、同位体濃縮率がより高い濃縮物、すなわち  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  の濃度を例えば 10% 以上に高めた濃縮物 (製品ガス 118) と、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の濃度を例えば 90% 以上に高めた濃縮物 (製品ガス 120) を得ることができる。

また  $16O18O$  を製品として採取する場合は、第1塔A1および第2塔A2の塔底部から製品を抜き出すこともできる。

また、 $16O16O$  に対する  $16O17O$  の相対揮発度は、 $16O16O$  に対する  $16O18O$  の相対揮発度よりも小さいため、 $16O17O$  は  $16O18O$  よりも濃縮し難いが、第1乃至第3の塔A1乃至A3を使用し複数段階の濃縮を行うことにより、 $16O17O$  の濃縮倍率を十分に高くすることができる。

なお、上記装置では蒸留塔の数を3としたが、本発明はこれに限定されず、複数(n)本の蒸留塔(A1～An)を備え、塔Ak(k: n-1以下の自然数)の塔底部と塔Ak+1の中間部を、塔Akの塔底部液を塔Ak+1に導く導管で接続したものとすることができる。蒸留塔の数は、例えば2～100とすることができる。

また、表4、表5に示す条件では、1本の蒸留塔の充填高さが数100mとかなりの高さになるため、実際に装置を設計する場合には、蒸留塔を数10～100mの充填高さの複数の塔に分割しこれらを連設することによって装置のコンパクト化を図る。

図10は、上記蒸留塔の分割を行った場合の濃縮装置の例を示すものである。

図10に示す装置は、4つの蒸留塔(第1塔B1～第4塔B4)を備え、塔Bk(k: 3以下の自然数)の塔底部と塔Bk+1の塔頂部が、それぞれ塔Bkからの導出液を塔Bk+1に送る送液ポンプなどの送液手段62a～62cを介して導管63a～63cで直列に接続され、かつ塔Bkの下部と塔Bk+1の塔頂部がそれぞれ塔Bk+1からの導出ガスを塔Bkに導く導管64a～64cで接続され、第1塔B1の塔頂部付近にコンデンサ65が設けられ、第4塔B4の塔底部付近にリボイラ66が設けられている。

また、符号69で示す循環経路は、図1に示す循環経路19と同様に、熱媒体流体貯留槽71から導出された熱媒体流体、例えば窒素ガスを、リボイラ66、コンデンサ65、熱交換器73の第1流路73a、循環手段であるフロア72、熱交換器73の第2流路73bを通して循環させることができ

るようになっている。

なお、上記第 1 流路 7 3 a はブロア 7 2 の入口側経路に相当し、第 2 流路 7 3 b は出口側形路に相当する。

ブロア 7 2 としては、常温圧縮機と低温圧縮機のいずれをも用いることができる。なお、ブロア 7 2 として低温圧縮機を用いる場合には、熱交換器 7 3 は不要である。

上記装置を使用する際には、原料ガスをフィード部である導管 6 7、導管 6 4 a を通して第 1 塔 B 1 に導入し、ここで蒸留を行った後、塔頂部に分離されたガスの一部を取り出し、他部をコンデンサ 6 5 により液化し第 1 塔 B 1 内に戻すとともに、塔底部液を導管 6 3 a を通して第 2 塔 B 2 に導入する。

次に、第 2 塔 B 2 内で得られた塔頂部ガスを導管 6 4 a を通して第 1 塔 B 1 に戻すとともに、第 2 塔 B 2 塔底部液を導管 6 3 b を通して第 3 塔 B 3 に導入する。

次に、第 3 塔 B 3 内で得られた塔頂部ガスを導管 6 4 b を通して第 2 塔 B 2 に戻すとともに、第 3 塔 B 3 塔底部液を導管 6 3 c を通して第 4 塔 B 4 に導入する。

次に、第 4 塔 B 4 内で得られた塔頂部ガスを導管 6 4 c を通して第 3 塔 B 3 に戻すとともに、第 4 塔 B 4 塔底部液を導管 6 3 d を通してリボイラ 6 6 を通して気化させた後、導管 6 8 を通して系外に導出する。

なお、上記装置では、原料ガスのフィード部である導管 6 7 を、導管 6 4 a に接続したが、これに限らず、フィード部となる導管を、原料ガス中の同位体濃度等の条件に応じて導管 6 4 b、6 4 c に接続してもよい。また各塔の中間部に接続してもよい。

また、第 1 塔 B 1 塔頂部ガスの導出経路 7 0、またはガス戻し経路である導管 6 4 a、6 4 b、6 4 c にブロアを介在させることにより、各塔内の圧力を下げた運転を行うことができる。また減圧運転（真空運転）も可能である。

これにより、各成分の相対揮発度が高められ収率が向上する。また同位体分離効率が高まり、塔の高さを低くすることが可能となる。

このように複数本の蒸留塔を使用することにより、塔の高さを低くし、装置全体をコンパクトに構成することができ、設備コスト削減を可能とすることができる。

なお、図10に示す装置は、4つの蒸留塔を備えたものとしたが、これに限らず、複数( $n$ )本の蒸留塔( $B_1 \sim B_n$ )を備え、塔 $B_k$  ( $k: n-1$ 以下の自然数)の塔底部と塔 $B_{k+1}$ の塔頂部がそれぞれ塔 $B_k$ からの導出液を塔 $B_{k+1}$ に送る送液手段を介して導管で接続され、かつ塔 $B_k$ の下部と塔 $B_{k+1}$ の塔頂部がそれぞれ塔 $B_{k+1}$ からの導出ガスを塔 $B_k$ に導く導管で接続されたものとしてもよい。蒸留塔の数は、例えば2~100とすることができる。

また、この場合にも、塔 $B_1$ の塔頂部にコンデンサを設け、 $B_k$ の塔底部にリボイラを設ける。

また、上述の図1に示す濃縮装置では、ブローア16として常温圧縮機を例示し、熱交換器17を設けたが、図11に示すように、符号86で示すブローアとして、低温圧縮機を用いる場合には、熱交換器17を不要とすることができる。

図11に示す濃縮装置では、循環経路81が、貯留槽18中の液体窒素等の熱媒体流体をコンデンサ12の第2流路12bに導入する導管82と、第2流路12b内の液またはガスをブローア86を経てリボイラ13の第2流路13bに導入する導管83と、第2流路13b内の液またはガスをバルブ84を経て導管82内に導入する導管85を有する。

この装置では、循環経路81内を循環する熱媒体流体が低温圧縮機であるブローア86によって冷却されるため、熱交換器17が不要となる。

また、図12は、図1に示す濃縮装置において、蒸留塔11の外部に設けられたリボイラ13に代えて、蒸留塔11の塔底部内部に、熱媒体流体が流通するコイル式リボイラ91を設けた濃縮装置を示すものである。

コイル式リボイラ91は、蒸留塔11の塔底部液を熱媒体流体との熱交換により加熱し、その一部を気化させることができるようになっている。

ここに示す濃縮装置においても、循環経路92が、熱媒体流体をコイル式

リボイラ 9 1 とコンデンサ 1 2 の第 2 流路 1 2 b の間で循環させることができるようになっていたことは図 1 に示す装置の場合と同様である。

(実施例 1)

図 9 に示す濃縮装置を用いた酸素重成分同位体濃縮のコンピュータシミュレーションを行った。コンデンサ 6 0 a、6 0 b、6 0 c、リボイラ 6 1 a、6 1 b、6 1 c としては、プレートフィン型熱交換器を使用する場合を想定した。

各塔の諸元を表 6 に示す。また、各塔のコンデンサ、リボイラの諸元を表 7 に示す。

また、符号 111~120 に示す液またはガスの各成分の濃度、圧力、流量を表 8 に示す。

また図 1 3 ~ 1 5 は、第 1 ないし第 3 塔 A 1 ~ A 3 の高さ方向における上記 3 種の成分 ( $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ) の濃度分布を示すものである。

表 6

実施例 1	第 1 塔	第 2 塔	第 3 塔
充填物の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )	500	500	500
蒸留塔の内径 (m)	3.00	0.50	0.20
塔上部の充填高さ (m)	100	200	200
塔下部の充填高さ (m)	200	400	150
充填高さ (m)	300	600	350
全充填高さ (m)	1250		
リボイラ/コンデンサ交換熱量 (kW)	5500	150	23
密度補正空塔速度 ( $\text{m/s}(\text{kg}/\text{m}^3)^{1/2}$ )	1.7	1.6	1.6

表 7

実施例 1	交換熱量 (kW)	第 1 流体			第 2 流体		
		種類	温度 (K)	圧力 (bar)	種類	温度 (K)	圧力 (bar)
第 1 塔コンデンサ	5500	酸素	91.0	1.10	窒素	86.0	2.51
第 2 塔コンデンサ	150	酸素	91.0	1.10	窒素	86.0	2.51
第 3 塔コンデンサ	23	酸素	91.0	1.10	窒素	86.0	2.51
第 1 塔リホイラ	5500	酸素	95.7	1.73	窒素	101.2	8.46
第 2 塔リホイラ	150	酸素	99.2	2.38	窒素	104.2	10.30
第 3 塔リホイラ	23	酸素	96.2	1.83	窒素	101.2	8.46

表 8

N o	濃度			圧力 (bar)	流量 (mol/s)
	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (-)	$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ (-)	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ (-)		
111	$9.95 \times 10^{-1}$	$7.38 \times 10^{-4}$	$4.07 \times 10^{-3}$	1.32	2.86
112	$9.98 \times 10^{-1}$	$6.71 \times 10^{-4}$	$1.29 \times 10^{-3}$	1.10	2.85
113	$9.98 \times 10^{-1}$	$6.71 \times 10^{-4}$	$1.29 \times 10^{-3}$	1.10	$8.09 \times 10^{-2}$
114	$8.01 \times 10^{-1}$	$7.99 \times 10^{-3}$	$1.91 \times 10^{-1}$	1.51	$4.22 \times 10^{-2}$
115	$9.92 \times 10^{-1}$	$4.14 \times 10^{-3}$	$3.48 \times 10^{-3}$	1.10	$3.38 \times 10^{-2}$
116	$9.92 \times 10^{-1}$	$4.14 \times 10^{-3}$	$3.48 \times 10^{-3}$	1.10	$2.21 \times 10^{-2}$
117	$3.48 \times 10^{-2}$	$2.34 \times 10^{-2}$	$9.42 \times 10^{-1}$	1.52	$8.44 \times 10^{-3}$
118	$3.24 \times 10^{-1}$	$1.21 \times 10^{-1}$	$5.56 \times 10^{-1}$	1.10	$8.44 \times 10^{-4}$
119	$3.24 \times 10^{-1}$	$1.21 \times 10^{-1}$	$5.56 \times 10^{-1}$	1.10	3.38
120	$2.69 \times 10^{-3}$	$1.26 \times 10^{-2}$	$9.85 \times 10^{-1}$	1.83	$7.60 \times 10^{-3}$

図 13 ないし図 15 に示すように、上記シミュレーションにおいては、第 1 塔 A1 の塔底部液の  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  濃度は 19.1%、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  濃度は 0.799% となるという結果が得られた。

この塔底部液の一部を第 2 塔 A2 の中間部に供給し蒸留を行った際には、第 2 塔 A2 の塔底部液中の  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  濃度は 94.2%、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  濃度は 2.34% まで高まるという結果が得られた。

続いて、この塔底部液を第 3 塔 A3 の中間部に供給し蒸留を行った際には、第 3 塔 A3 の塔底部には 98.5% という高濃度の  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を含む液が得られ、塔頂部には 12.1% という高濃度の  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  を含むガスが分離されるという結果が得られた。

上記シミュレーションの結果により、上記仕様の装置によって、フィード

流量  $2.86 \text{ mol/s}$  に対して、濃度  $12.1\%$  の  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  を  $0.000844 \text{ mol/s}$  (年間生産量で  $0.88$  トン)、濃度  $98.5\%$  の  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を  $0.00760 \text{ mol/s}$  (同  $8.1$  トン) 生産することができることが明らかとなった。

以上説明したように、本発明の酸素同位体の濃縮方法は、規則充填物を充填してなる蒸留塔を用い、原料酸素の低温蒸留によって、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  を濃縮するので、以下に示す効果が得られる。

(1) 原料として他の元素を含まない酸素を用いるため、水蒸留法や  $\text{NO}$  蒸留法に比べ、得られる濃縮物に、他元素の同位体重成分と  $^{16}\text{O}$  との化合物が混入することがなく、高濃度の酸素同位体濃縮物を得ることができる。

(2) 原料となる酸素の蒸発潜熱が小さい(酸素の蒸発潜熱は水の蒸発潜熱の約  $1/6$  である)ため、水蒸留法などに比べ、蒸留塔、熱交換器(リボイラ、コンデンサ等)などの小型化が可能であり、装置コストおよび運転コスト削減を図ることができる。

(3) 原料となる酸素が腐食性、毒性のガスでないため、腐食性および毒性をもつガスである  $\text{NO}$  を原料として用いる  $\text{NO}$  蒸留法などに比べ、原料の取り扱いが容易であり、かつ安全性の点で有利である。

(4) 規則充填物を使用した蒸留塔を用いることによって、液ホールドアップ量の削減が可能となり、装置起動に要する時間を短縮することができる。またこれに伴って運転コスト削減が可能となる。

(5) 規則充填物の使用により、蒸留塔における気液接触効率を高め、同位体濃縮効率を高めることができる。

(6) 圧力損失が小さい規則充填物の使用によって、塔内圧を低く設定することができる。このため、各成分の相対揮発度が比較的大きい条件で蒸留を行うことができ、同位体重成分を含む酸素分子( $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  など)の濃縮効率を高めることができる。

(7) 規則充填物として、蒸留塔内において主流れ方向に対し直角方向に液流および/またはガス流の混合を促進しつつ気液接触を行わせる自己分配促進型規則充填物を用いることによって、気液接触効率を高め、酸素同位体



の濃縮効率をいっそう向上させることができる。

(8) 蒸留塔にコンデンサ、リボイラを設け、これらコンデンサとリボイラの間で熱媒体流体を循環使用することによって、熱媒体流体の寒冷を無駄なく利用し、エネルギー損失を最小限に抑え、運転コスト削減を図ることができる。

(9) 複数の蒸留塔を使用することによって、1つの塔で濃縮した酸素同位体を他の塔で更に濃縮することができる。従って、1つの蒸留塔を用いる場合に比べ、同位体濃縮率がより高い濃縮物を得ることができる。特に、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ の濃縮倍率を十分に高くすることが可能となる。

さらに、1つの蒸留塔を分割して直列に接続することにより、蒸留塔の高さを低く設定し、装置全体をコンパクトに構成することができる。

図16は、本発明の酸素同位体重成分の濃縮装置の他の実施形態を示すもので、ここに示す濃縮装置は、酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより酸素同位体重成分を含む酸素分子( $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ )を濃縮する第1蒸留塔201と、蒸留塔201により得られた濃縮物中における重成分のみからなる酸素分子( $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、以下、重成分酸素分子という)の濃度を同位体交換反応によって高める同位体スクランブラーである同位体交換反応器203と、該同位体交換反応器203によって重成分酸素分子濃度を高めた濃縮物を低温蒸留することにより酸素同位体重成分を含む酸素分子をさらに濃縮する第2蒸留塔202を備えて構成されている。

第1および第2蒸留塔201、202の内部には、規則充填物206が充填されている。

規則充填物206としては、上述の非自己分配促進型規則充填物および／または自己分配促進型規則充填物を好適に用いることができる。

また蒸留塔201、202内における気液接触を効率よく行わせるためには、各蒸留塔201、202内に、1または複数の液体捕集器および液体分

配器（図示略）を設ける必要がある。

図16において、蒸留塔201、202の塔頂部付近には、それぞれ蒸留塔201、202の塔頂部から導出されたガスの少なくとも一部を冷却し液化させるコンデンサ5、7が設けられ、塔底部付近には、蒸留塔201、202の塔底部から導出された液の少なくとも一部を加熱し気化させるリボイラ6、8が設けられている。

コンデンサ5、7は、蒸留塔201、202の塔頂部から導出したガスが導入される第1流路5a、7aと、熱媒体流体が流通する第2流路5b、7bを有し、上記導出ガスを熱媒体流体と熱交換させることにより冷却し液化させることができるようになっている。

コンデンサ5、7としては、プレートフィン型熱交換器、あるいは直管式の熱交換器を用いるのが好ましく、蒸留に必要な熱媒体流体の量が少なく済むことから蒸留塔の外部に設ける非浸漬型が好ましい。

リボイラ6、8は、蒸留塔201、202から導出した液が導入される第1流路6a、8aと、熱媒体流体が流通する第2流路6b、8bを有し、上記導出液を熱媒体流体と熱交換させることにより加熱し気化させることができるようになっている。

リボイラ6、8としては、プレートフィン型熱交換器を用いるのが好ましい。

なお、リボイラ6、8は、蒸留塔201、202の外部、内部のどちらに設けてもよいが、図示した装置のように、外部に設ける方が製作容易であるため好ましい。内部に設ける場合には、後述するコイル式のものを用いることができる。

同位体交換反応器203は、外容器（図示略）と、その内部に充填された同位体交換反応触媒（図示略）を有するもので、この同位体交換反応触媒としては、例えばタングステン（W）、タンタル（Ta）、パラジウム（Pd）、ロジウム（Rh）、白金（Pt）、および金（Au）からなる群より選択された1種または2種以上を含むものを使用する。

同位体交換反応器203は、蒸留塔201により得られた酸素同位体重成

分濃縮物を反応器内部に導入し上記同位体交換反応触媒に接触させることで、濃縮物中において、後述する同位体交換反応を促進し、これにより濃縮物中の重成分酸素分子の濃度を高めることができるようになっている。

また同位体交換反応触媒としては上記の他、T i 酸化物、Z r 酸化物、C r 酸化物、M n 酸化物、F e 酸化物、C o 酸化物、N i 酸化物、C u 酸化物、A l 酸化物、S i 酸化物、S n 酸化物、およびV酸化物からなる群より選択された1種または2種以上を含むものを使用することもできる。

コンデンサ5の第2流路5bと、リボイラ6の第2流路6bとは、図1に示す循環経路19と同様の循環経路（図示略）によって接続されており、この循環経路内に熱媒体流体を循環させることによって、第1流路5a、6a内の液またはガスを気化または液化させることができるようになっている。

同様に、コンデンサ7の第2流路7bと、リボイラ8の第2流路8bとは、循環経路19と同様の循環経路（図示略）によって接続されている。

以下、図16に示す装置を用いた場合を例として、本発明の濃縮方法の他の実施形態を詳細に説明する。

まず、第1蒸留塔201に接続されたフィード部である導管220を通して、原料酸素ガスを第1蒸留塔フィード211として蒸留塔201内に供給する。

第1蒸留塔201内に供給された原料酸素ガスは、蒸留塔201内を上昇し充填物206を通過する際に、後述の還流液（下降液）と気液接触し蒸留される。

原料酸素ガス中、同位体重成分を含む酸素分子（ $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ）は、高沸点であるため凝縮しやすく、凝縮液は還流液とともに下降液となって蒸留塔201内を流下する。

このため、同位体重成分濃度が減少した酸素ガス（ $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃縮ガス）が蒸留塔1の塔頂部に濃縮される。

濃縮されたガスは、導管221を通して蒸留塔201から導出され、その一部はコンデンサ5の第1流路5aに導入され、ここで第2流路5b内を流

れる熱媒体流体と熱交換して凝縮し、還流液として蒸留塔 201 の塔頂部に戻される。

導管 221 を通して蒸留塔 201 から導出された上記濃縮ガスのうち残りの他部は、導管 222 を通して廃ガス 213 として系外に排出される。

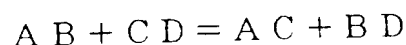
第 1 蒸留塔 201 の塔頂部に導入された還流液は、蒸留塔 201 内を上昇する原料酸素ガスと気液接触しつつ規則充填物 206 の表面を下降液となって流下し、蒸留塔 201 の塔底部に到達する。この気液接触の過程において、下降液中には液化しやすい酸素同位体重量成分を含む酸素分子 ( $^{16}\text{O}$   $^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}$   $^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$   $^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$   $^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}$   $^{18}\text{O}$ ) が濃縮される。

第 1 蒸留塔 201 の塔底部に集められた液（以下、塔底部液ということがある）は、導管 223 を通して蒸留塔 201 から導出され、リボイラ 6 の第 1 流路 6a に導入され、ここで第 2 流路 6b 内を流れる熱媒体流体と熱交換して気化した後、リボイラ 6 から導出され、一部はリボイルガスとして再び蒸留塔 201 の下部に戻され、蒸留塔 201 内を上昇する上昇ガスとなる。

リボイラ 6 の第 1 流路 6a を経たガスのうち残りの他部は、導管 224 を通して酸素同位体重量成分が濃縮した濃縮物である第 1 蒸留塔導出ガス 212 として同位体交換反応器 203 内に導入される。

第 1 蒸留塔導出ガス 212 が導入される同位体スクランブラー、即ち同位体交換反応器 203 内では、同位体交換反応器 203 内に充填された同位体交換反応触媒により同位体交換反応が行われる。同位体交換反応は、十分に加熱された触媒表面上で、2 原子分子における相手原子を他の原子と交換する反応である。

即ち、同位体交換反応とは、例えば A、B、C、D が  $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$  のうちいずれかの同位体原子であるとする、



あるいは  $AB + CD = AD + BC$

となる反応である。

ある同位体原子に着目すると、十分に時間が経過した後では、分子として

相手になる同位体原子は、同位体交換反応を始める前の各同位体成分の存在比によって確率的に決まることになる。

従って、同位体交換反応器 203 による同位体交換反応によって得られた反応物（酸素分子）中の各同位体成分の存在比は、第 1 蒸留塔導出ガス 212 中の各同位体成分の存在比によって決まることになる。

以下、このことをさらに詳細に説明する。

導出ガス 212 中に  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の成分があり、それぞれのモル分率を  $Y_{11}$ 、 $Y_{12}$ 、 $Y_{13}$ 、とすると、同位体スクランブラーにより、各成分の酸素分子が相手の酸素原子をランダムに変えるので、同位体スクランプリング後の各成分の濃度は、

$$^{16}\text{O}^{16}\text{O} : (Y_{11} + Y_{12}/2 + Y_{13}/2)^2 \quad \cdots\text{(i)}$$

$$^{16}\text{O}^{17}\text{O} : (Y_{11} + Y_{12}/2 + Y_{13}/2) Y_{12} \quad \cdots\text{(ii)}$$

$$^{16}\text{O}^{18}\text{O} : (Y_{11} + Y_{12}/2 + Y_{13}/2) Y_{13} \quad \cdots\text{(iii)}$$

$$^{17}\text{O}^{17}\text{O} : Y_{12}^2 / 4 \quad \cdots\text{(iv)}$$

$$^{17}\text{O}^{18}\text{O} : Y_{12} Y_{13} / 2 \quad \cdots\text{(v)}$$

$$^{18}\text{O}^{18}\text{O} : Y_{13}^2 / 4 \quad \cdots\text{(vi)}$$

となる。なおこれら成分濃度の合計は 1 になる。

上記のように複数種の同位体からなる分子が存在する時、各分子がその構成する相手の原子をランダムに変えることを同位体スクランプリングと言い、それを行なう装置を同位体スクランブラーという。上記実施形態は、触媒を使用した同位体交換器を同位体スクランブラーとして使用した例である。

上記同位体交換反応によって、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  から重成分酸素分子（ $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ ）が構成され、上記第 1 蒸留塔導出ガス 212 中の重成分酸素分子の濃度が高まる。

このようにして重成分酸素分子の濃度が高められたガスは、導管 225 を通して第 2 蒸留塔フィード 214 として第 2 蒸留塔 202 内に供給され、上昇ガスとなって蒸留塔 202 内を上昇し、充填物 206 の表面を流下する下降液（還流液）と気液接触しつつ蒸留塔 202 の塔頂部に到達する。一方、

下降液は蒸留塔 202 の塔底部に到達する。

この気液接触の過程において、上記同位体交換反応により生成した重成分酸素分子 ( $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ ) は下降液中に濃縮され、かつ同位体交換反応により生成した  $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$  は上昇ガス中に濃縮される。

第 2 蒸留塔 202 の塔底部液は導管 226 を通して蒸留塔 202 から導出され、リボイラ 8 で気化後、二分され、その一部は導管 227 を通して製品となる導出ガス 215 として系外に導出される。

蒸留塔 202 から導出されリボイラ 8 で気化した塔底部液気化ガスのうち残りの他部は、上昇ガスとして再び蒸留塔 202 の下部に戻される。

第 2 蒸留塔 202 内に導入された該リボイルガスは、蒸留塔 202 内を上昇し、上記フィードガスと同様、充填物 206 を通過する際に上記下降液と気液接触し蒸留される。

塔頂部に分離されたガスは、導管 228 を通して蒸留塔 202 から導出され、その一部はコンデンサ 7 を経て還流液として蒸留塔 202 の塔頂部に戻される。

導管 228 を通して蒸留塔 2 から導出された上記分離ガスのうち残りの他部は、導管 229、ブローア 229a を経て戻りガス 216 として第 1 蒸留塔 201 内に戻される。

上記第 1 および第 2 蒸留塔 201、202 を用いた蒸留操作においては、操作圧力は 0.5 ~ 5 bar、好ましくは 1.1 ~ 2.5 bar、さらに好ましくは 1.1 ~ 1.8 bar とするのが好適である。

また、蒸留塔 201、202 内の密度補正空塔速度は、 $0.5 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以上、 $2.0 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以下、好ましくは  $0.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以上、 $1.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  以下となるようにするのが望ましい。

この密度補正空塔速度が  $0.5 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  未満であると、気液間の物質移動が小となり、気液接触効率（蒸留効率）が小となる。また密度補正空塔速度が  $2.0 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$  を越えるとフ

ラッディングが起こりやすくなるため好ましくない。

またコンデンサ5の第2流路5b、リボイラ6の第2流路6bに流通させる熱媒体流体としては、窒素、酸素、空気あるいは空気液化分離装置の廃ガスを用いることができる。

上記方法にあつては、図1に示す装置を用いた濃縮方法と同様に、次の効果を得ることができる。

(1) 原料として他の元素を含まない酸素を用いるため、高濃度の酸素同位体濃縮物を得ることができる。

(2) 原料となる酸素の蒸発潜熱が小さいため、水蒸留法などに比べ、蒸留塔、熱交換器などの小型化が可能であり、装置コストおよび運転コスト削減を図ることができる。

(3) 原料となる酸素が腐食性、毒性のガスでないため、原料の取り扱いが容易であり、かつ安全性の点で有利である。

(4) 規則充填物を使用した蒸留塔を用いることによって、液ホールドアップ量の削減が可能となり、装置起動に要する時間を短縮することができる。またこれに伴って運転コスト削減が可能となる。

(5) 規則充填物の使用により、蒸留塔における気液接触効率を高め、同位体濃縮効率を高めることができる。

(6) 圧力損失が小さい規則充填物の使用によって、各成分の相対揮発度が比較的大きい条件で蒸留を行うことができ、同位体重成分を含む酸素分子の濃縮効率を高めることができる。

(7) 規則充填物として、自己分配促進型規則充填物を用いることによって、気液接触効率を高め、酸素同位体の濃縮効率をいっそう向上させることができる。

(8) 蒸留塔にコンデンサ、リボイラを設け、これらコンデンサとリボイラの間で熱媒体流体を循環使用することによって、熱媒体流体の寒冷を無駄なく利用し、エネルギー損失を最小限に抑え、運転コスト削減を図ることができる。

(9) 複数の蒸留塔を使用することによって、同位体濃縮率がより高い濃縮

物を得ることができる。また蒸留塔の高さを低く設定し、装置全体をコンパクトに構成することができる。

本実施形態の方法では、これらの効果に加えて、次の効果を得ることができる。

(10) 酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子 ( $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ) を濃縮した後、濃縮物中における重成分酸素分子 (重成分のみからなる酸素分子:  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ ) の濃度を、同位体交換反応によって高めるので、酸素同位体重成分を高濃度で含有する製品を得ることができる。

これに対し、酸素蒸留法のみを用いる方法では、濃縮される同位体重成分含有酸素分子の大部分が  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$  または  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  となるため、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$  原子の比率に着目すれば、50%以下に抑えられる。

(11) 同位体スクランプリングを、前記濃縮物の同位体交換反応を促進する同位体交換反応触媒を備えた同位体交換反応器 203 を用いて行うことによって、装置構成を簡略化し設備コストを低く抑えることができる。

図 17 は、本発明の酸素同位体重成分の濃縮装置のさらに他の実施形態を示すもので、ここに示す装置は、第 2 蒸留塔 202 の後段に同位体交換反応器 207 が設けられ、さらにその後段に第 3 蒸留塔 204 が設けられている点で上記図 16 に示す装置と異なる。

同位体交換反応器 207 は、上記同位体交換反応器 203 と同様の構成とすることができる。

第 3 蒸留塔 204 は、第 1 および第 2 蒸留塔 201、202 と同様に、内部に規則充填物 206 を充填することができる。

上記充填物 206 の比表面積は  $350\text{ m}^2/\text{m}^3$  乃至  $1200\text{ m}^2/\text{m}^3$ 、好ましくは  $500\text{ m}^2/\text{m}^3$  乃至  $750\text{ m}^2/\text{m}^3$  とするのが望ましい。この比表面積が  $350\text{ m}^2/\text{m}^3$  未満であると気液接触面積が小さくなり気液接触効率が低下する。 $1200\text{ m}^2/\text{m}^3$  を越えるとフラッディングを起こしやすくなるため好ましくない。



第3蒸留塔204の塔頂部付近には第1および第2流路9a、9bを有するコンデンサ9が設けられ、塔底部付近には第1および第2流路10a、10bを有するリボイラ10が設けられている。コンデンサ9の第2流路9bと、リボイラ10の第2流路10bとは、上記循環経路19と同様の構成の熱媒体流体用循環経路（図示略）によって接続されている。

上記装置を用いて酸素同位体重成分の濃縮を行うには、まず、上述の過程に従って、第1蒸留塔201を経た第1蒸留塔導出ガス212を、同位体交換反応器203内に導入し、ここで濃縮物中の重成分酸素分子の濃度を同位体交換反応によって高め、これを第2蒸留塔2内に導入し、ここでさらに蒸留を行う。

次いで、第2蒸留塔2の塔底部液をリボイラ8にて気化させ、その一部を第2蒸留塔2内に戻し、他部を導出ガス215として導管230を通して同位体交換反応器207内に導入する。

同位体交換反応器207内においては、導出ガス215は前記同位体交換反応触媒に接触し、前記同位体交換反応により重成分酸素分子（ $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、特に $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ および $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ ）の濃度がさらに高まる。

同位体交換反応器207によって重成分酸素分子（特に $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ および $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ ）の濃度が高められたガスは、導管231を通して第3蒸留塔フィード217として第3蒸留塔204内に供給され、第3蒸留塔204内での気液接触により蒸留される。この気液接触の過程において、下降液中にはさらに酸素同位体重成分（特に $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ）が濃縮される。

この塔底部液は導管232を通して蒸留塔204から導出され、リボイラ10に導入されて気化して導出され、その一部は、導管235を通して製品となる導出ガス218として系外に導出される。

第3蒸留塔204の塔底部液のリボイラ10により気化したガスのうち残りの他部は、蒸留塔204の下部に戻される。

第3蒸留塔204内に導入されたガスは、蒸留塔204内を上昇し、充填物206を通過する際に上記下降液と気液接触し蒸留される。

塔頂部に分離されたガスは、導管233を通して蒸留塔204から導出され、その一部はコンデンサ9を経て還流液として蒸留塔204の塔頂部に戻される。

上記分離ガスのうち残りの他部は、導管234を通して廃ガス219として系外に排出される。なお廃ガス219は蒸留塔202へ戻してもよい(図17中、破線で表示)。

上記第3蒸留塔204を用いた蒸留操作においては、操作圧力は0.5～5 bar、好ましくは1.1～2.5 bar、さらに好ましくは1.1～2.0 barとするのが好適である。

また蒸留塔204内の密度補正空塔速度は、 $0.5 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$ 以上、 $2.0 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$ 以下、好ましくは $0.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$ 以上、 $1.8 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$ 以下となるようにするのが好ましい。

この密度補正空塔速度が $0.5 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$ 未満であると、気液間の物質移動が小となり、気液接触効率(蒸留効率)が小となる。また密度補正空塔速度が $2.0 \text{ m/s (kg/m}^3)^{1/2}$ を越えるとフラッシングが起こりやすくなるため好ましくない。

上記実施形態の方法では、第1蒸留塔201、同位体交換反応器203、第2蒸留塔202を経た導出ガス215中の重成分酸素分子( $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ )の濃度を、同位体交換反応器207を用いてさらに高め、得られた濃縮物(第3蒸留塔フィード217)を第3蒸留塔204内で蒸留することにより、フィード217中の酸素同位体重成分(特に $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ )濃度を高めるので、酸素同位体重成分(特に $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ )をより高濃度で含有する製品を得ることができる。

特に、第3蒸留塔204にフィードされる濃縮物が、分離係数の大きい $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ が濃縮されたものとなるため、蒸留塔204の高さを低く設定できる。

図18は、本発明の酸素同位体重成分の濃縮装置の他の実施形態を示すもので、ここに示す装置は、第3蒸留塔204の後段に、第4蒸留塔205を

設けた点で図 17 に示す装置と異なる。

各蒸留塔 201、202、204、および同位体交換反応器 203、207 は、図 17 で示したものと同様の構成とすることができる。

なお、各蒸留塔 201、202、204、205 には、図 17 に示したものと同様のコンデンサ、リボイラ（図示略）が設けられている。また図 18 においては導管の一部を省略して図示した。

第 4 蒸留塔 205 は、第 1 ないし第 3 蒸留塔と同様、内部に規則充填物 206 を充填した構成とすることができる。

上記装置を用いて酸素同位体重成分の濃縮を行うには、上述の過程に従って、第 1 蒸留塔 201 内において酸素同位体重成分の濃縮を行い、得られた第 1 蒸留塔導出ガス 212 を同位体交換反応器 203 内に導入し、重成分酸素分子の濃度を同位体交換反応によって高め、同位体交換反応器 203 を経た第 2 蒸留塔フィード 214 を第 2 蒸留塔 202 内に導入し、導出ガス 215 中の重成分酸素分子（特に  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  および  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ ）の濃度を同位体交換反応器 207 によって高め、得られた第 3 蒸留塔フィード 217 を第 3 蒸留塔 204 内に供給する。

この際、塔内圧力、還流比、塔高、塔径、充填物種類等の各種条件を適宜設定することによって、第 3 蒸留塔 204 内において、塔の中間部（塔頂部と塔底部の中間位置）に  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$  の最大濃度が出現する、すなわち該中間部に  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$  の濃度ピークができるようにするのが好ましい。

これによって、第 3 蒸留塔 204 の塔底部において  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の濃度が低く抑えられ  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$  の濃度が高められる。また第 3 蒸留塔 204 の底部に  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  が高い回収率で回収される。

このように第 3 蒸留塔 204 の運転条件を設定することにより、第 3 蒸留塔 204 において塔底部に  $^{18}\text{O}$  を高濃度に濃縮するとともに、塔頂部に  $^{17}\text{O}$  を高濃度に濃縮することができる。

次いで、第 3 蒸留塔 204 の底部において重成分酸素分子（特に  $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ）が濃縮された導出ガス 218 を、第 4 蒸留塔 205 内に導入する。

第4蒸留塔205においては、蒸留により、特に $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度が高められた濃縮液が塔底部に集められ、導出液は、リボイラ（図示せず）で気化後、その一部は導出ガス（製品ガス）209として系外に導出される。また他の一部は再び蒸留塔205下部に導入され、上昇ガスとなる。

また、塔頂部に分離されたガスは、導出ガス210として系外に導出される。

本実施形態の方法では、第1蒸留塔201、同位体交換反応器203、第2蒸留塔202、同位体交換反応器207、第3蒸留塔204を経た導出ガス218中の重成分酸素分子（ $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ など）の濃度を、第4蒸留塔205を用いてさらに高めることができる。

このため、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度を例えば99%以上に高めた導出ガス209を得ることができる。また $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度を例えば10%以上に高めた導出ガス210を得ることができる。

また、第4蒸留塔205にフィードされる濃縮物が、分離係数が大い $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ が濃縮されたものとなるため、蒸留塔205の高さを低く設定できる。

また、本発明の装置は上記構成に限定されるものでなく、上記蒸留塔201、202、204、205は、図10に示すように複数に分割することもできる。

本発明で用いられる同位体スクランブラーとしては、図19に示すものも使用可能である。

ここに示す同位体スクランブラー300は、同位体交換反応を、触媒による水素添加後、得られた生成水を電気分解することによって行うものであり、この同位体スクランブラーの前段に位置する蒸留塔からの導出ガスと水素とを反応させて水を生成させる反応系となる触媒塔302と、生成した水を凝縮させ回収する冷却器308と、冷却器308において回収された生成水を貯留する水貯槽311a、311bと、上記生成水を電気分解する電気分解器320と、電気分解により得られた酸素中の不純物を酸化する酸素精製器327と、酸化された不純物を除去するトラップ328を備えている。

触媒塔 302 としては、塔内に水素・酸素反応触媒を充填したものを使用することができる。この触媒としては、Pt、Pd、Rh、Ru、Au、Ni、Cu、およびMnからなる群より選択される少なくとも1種の金属を含む触媒を用いるのが好適である。

また、上記金属（Pt、Pd、Rh等）を、Al酸化物、Si酸化物、Ti酸化物、Zr酸化物、Cr酸化物、V酸化物、Co酸化物、Mn酸化物からなる群より選択された1種または2種以上に担持させた触媒を用いることもできる。

触媒塔 302 は、水素と酸素の反応を 150℃以下の温度条件で行うことができるように構成するのが好ましい。150℃を越える温度では、上記酸化物自体に含まれる酸素と前記濃縮物中の酸素との交換反応が起きやすくなるため好ましくない。

酸素精製器 327 としては、酸素を含まない触媒、例えばPt、Pd、Rh、Ru、Au、Ni、Cu、Ag-Pdからなる触媒を備えたものを使用すると、製品中に触媒由来の酸素が混入するのを防ぐことができるため好ましい。

また触媒としては、上記酸素を含まない触媒を上記金属酸化物上に担持させたものを使用することもできる。

トラップ 328 としては、吸着式トラップ、コールドトラップなどを用いることができる。

ここに示す同位体スクランブラー 300 を使用するには、まず、前段の蒸留塔から導出されたガス（以下、濃縮物という）を、導管 301 を通して循環ブローワー 315 の吸入側に導入し、さらに導管 305、306 を経て触媒塔 302 に導入するとともに、後述する電気分解工程により生成した水素を導管 304、306 を通して触媒塔 302 内に供給する。また必要に応じ導管 303、306 を通して、図示せぬ供給源から供給された水素を触媒塔 302 内に補給することもできる。

触媒塔 302 への水素供給量は、導管 301 に設けられた流量計（図示略）によって測定された上記濃縮物の流量に応じて適宜設定される。水素供給量

の調節は、図示せぬ制御部によって、導管 3 0 3、3 0 4 に設けられた調節弁を開閉することによって行われる。

また同時に、希釈ガスが導管 3 1 4、3 1 6 より導管 3 0 5 を通して触媒塔 3 0 2 に導入される。この希釈ガスは、触媒塔 3 0 2 内に導入されるガスの成分濃度を爆発限界値以下にするとともに、触媒塔 3 0 2 内の温度を低温（例えば 1 5 0 °C 以下、好ましくは 1 0 0 °C 以下）に保つためのもので、アルゴンなどの不活性ガスが使用可能である。

導管 3 1 6 より補給する希釈ガスの供給量は、触媒塔 3 0 2 内に導入されるガス成分の濃度、温度などに応じて適宜設定される。

導管 3 0 1 を通して触媒塔 3 0 2 内に導入された上記濃縮物は、導管 3 0 3 を通して導入された水素と反応し、これによって水が生成する。

触媒塔 3 0 2 内で生成した水蒸気（生成水）は導管 3 0 7 を通して冷却器 3 0 8 に導入され、ここで冷凍機 3 0 9 から供給されたチラーにより冷却され凝縮し導管 3 1 0 を経て水貯槽 3 1 1 a、3 1 1 b 内に貯留される。生成水の冷却は、生成水の温度が 1 0 °C 以下となるまで行うのが好適である。

一方、冷却器 3 0 8 には熱交換部と凝縮水分離部が設けられており、該凝縮水分離部において生成水が分離された希釈ガスは、導管 3 1 2、3 1 4 を経て循環ブロー 3 1 5 により上記導管 3 0 5、3 0 6 を通して触媒塔 3 0 2 内に返送されて循環使用される。また必要に応じて希釈ガスが導管 3 1 6 を通して導管 3 0 5 内に補給される。

水貯槽 3 1 1 a、3 1 1 b に貯留された生成水は、導管 3 1 7 を通して電気分解器 3 2 0 に導入され、ここで電気分解される。電気分解器 3 2 0 では、陽極室 3 2 0 a において分解生成物である酸素が生成し、陰極室 3 2 0 b において分解生成物である水素が生成する。

陰極室 3 2 0 b から導出された水素は、冷却器 3 2 1 で冷却され、循環ブロー 3 2 2 により上記導管 3 0 4、3 0 6 を経て触媒塔 3 0 2 に導入される。触媒塔 3 0 2 に導入された水素は前記濃縮物に添加される水素として循環使用される。

陽極室 3 2 0 a から導出された酸素は、導管 3 2 3 を経て冷却器 3 2 4 で

冷却され、ブローワー 3 2 6 により昇圧された後、酸素精製器 3 2 7 に導入される。

酸素精製器 3 2 7 においては、陽極室 3 2 0 a から導出された酸素中の不純物、例えば水素、一酸化炭素が酸化され、水、二酸化炭素などとなる。酸素精製器 3 2 7 内の温度は、3 0 0 °C 程度とするのが好ましい。

酸素精製器 3 2 7 内において酸化された不純物はトラップ 3 2 8 において除去される。

トラップ 3 2 8 を経た酸素は、導管 3 2 9 を通し、この同位体スクランブラー 3 0 0 の後段に位置する蒸留塔に導入される。

なお陰極室 3 2 0 b において生成した水素中に水蒸気が混入した場合、この水蒸気は冷却器 3 2 1 において前記冷凍機 3 0 9 から供給されたチラーなどにより冷却され凝縮し電気分解器 3 2 0 内に戻される。

また陽極室 3 2 0 a において生成した酸素中に水蒸気が混入した場合、この水蒸気は冷却器 3 2 4 において前記冷凍機 3 0 9 から供給されたチラーなどにより冷却され凝縮し導管 3 2 5 を通して電気分解器 3 2 0 内に戻される。

本実施形態の方法は、上記濃縮物を触媒塔 3 0 2 において水素と反応させ一旦水とすることによって、一分子あたりに含まれる酸素原子数を一つとする、すなわち酸素を原子ごとに分離した後に、電気分解器 3 2 0 において単体酸素に戻すものであるため、上述の同位体スクランブリング（同位体交換反応）が確実に行われ、各成分の濃度は、確実に上記式 (i) ~ (vi) で示した値となる。

このため、重成分酸素分子の濃度を確実に高めることができる。

また、本実施形態の方法は、濃縮物を一旦水とし、次いでこの水を電気分解する方法である。これら水の生成反応および水の電気分解反応は反応速度が高いため、生産効率を高めることが可能となる。

なお上記電気分解器 3 2 0 として、陽極室 3 2 0 a および陰極室 3 2 0 b において高圧の酸素および水素ガスを生成させることができるものを用いた場合には、ブローワー 3 2 2、3 2 6 は不要である。

上記方法は、濃縮物を希釈ガスにより希釈した後、触媒反応により水素と反応させることにより水を生成させたが、本発明ではこれに限らず、次に示すように燃焼器を用いて上記水素を上記濃縮物の存在下で燃焼させることにより水を生成させることもできる。

図20は、燃焼器を用いて上記濃縮物を水素と反応させて水を生成する同位体スクランブラーの例の主要部を示すものである。

ここに示す同位体スクランブラー400は、前段に位置する蒸留塔を経た濃縮物（酸素ガス）を一時貯留するバッファタンク341と、バッファタンク341内の酸素ガスを導く導管342と、図示せぬ供給源から供給された水素（重水素を含む）を導く導管343と、これら導管342、343から供給された酸素と水素を反応させる燃焼室344と、制御器345とを有する燃焼器401を主たる構成要素とするものである。

燃焼器401の後段には、図19に示すものと同様の水貯槽311a、311b、冷却器321、電気分解器320、冷却器324、酸素精製器327、トラップ328が設けられている。

燃焼室344は、燃焼室344内に供給される酸素と水素とを混合し燃焼するバーナ344aと、該酸素・水素混合ガスに着火するヒータ344bと、反応生成物（水蒸気）を冷却する冷却コイル344cを備えている。また符号344dは燃焼室344内の反応生成物（水）を弁を介して取り出す取出口を示す。

制御器345は、予め設定された値による信号と、導管342に設けられた酸素流量検出器342aによって検出された酸素ガス流量に基づく信号により流量調節弁342bを調節し、導管342を通して燃焼室344内に供給される酸素ガスの供給量を調節することができるようになっている。

また、制御器345は、予め設定された値による信号と、導管343に設けられた水素流量検出器343aによって検出された水素流量に基づく信号により流量調節弁343bを調節し、導管343を通して燃焼室344内に供給される水素の供給量を調節することができるようになっている。

なお、符号342c、343cは逆止弁、符号342d、343dは逆火



防止器、符号 3 4 4 e は燃焼室 3 4 4 内のごく少量の未反応ガスを弁を介して排出する排出用導管を示す。

以下、上記同位体スクランブラー 4 0 0 を前記同位体交換反応器 2 0 3 および／または同位体交換反応器 2 0 7 に代えて用いた場合の濃縮方法について説明する。

前段に位置する蒸留塔から導出された導出ガスは、導管 3 3 0、調節弁 3 3 0 a を通して同位体スクランブラー 4 0 0 の燃焼器 4 0 1 に導入される。

燃焼器 4 0 1 に導入された酸素ガスは、バッファタンク 3 4 1 を経て導管 3 4 2 を通して燃焼室 3 4 4 内に導入される。

同時に、図示せぬ供給源から供給された水素を導管 3 4 3 を通して燃焼室 3 4 4 内に供給する。

この際、制御器 3 4 5 によって、設定値による信号および酸素流量検出器 3 4 2 a によって検出された酸素ガス流量に基づくフィードバック信号により演算が行われ、その結果の信号により流量調節弁 3 4 2 b が調節されるとともに、同様に、制御器 3 4 5 からの設定値による信号と水素流量検出器 3 4 3 a によって検出された水素流量に基づくフィードバック信号により演算が行われ、その結果の信号により流量調節弁 3 4 3 b が調節され、水の生成のための化学量論量に近い量の上記酸素と水素が燃焼室 3 4 4 内に供給される。

燃焼室 3 4 4 に供給される酸素および水素は上記の如くフィードバック制御により常に化学量論量に限りなく近い流量に制御されるが、それでも過剰分として導入されたガスは弁を介して排出用導管 3 4 4 e から定期的に排出し、このガスが燃焼室 3 4 4 内に溜まるのを防ぐ。

この排ガス量をさらに減らすために、フィードフォワード制御を併用するなど、より厳密な制御手段を採用することが好ましい。

燃焼室 3 4 4 内に供給された上記酸素と水素はバーナ 3 4 4 a において混合された後、燃焼室 3 4 4 内に噴出され、ヒータ 3 4 4 b により着火し、これらが反応することにより水が生成する。

生成した水は、大部分が冷却コイル 3 4 4 c により凝縮した後、取出口 3

4 4 dを通して燃焼室 3 4 4 外に導出され、導管 3 3 1 を通して水貯槽 3 1 1 a または水貯槽 3 1 1 b に供給され貯留される。

水貯槽 3 1 1 a、3 1 1 b より導出した生成水は、電気分解器 3 2 0 に送られ、以下、前記図 1 9 に示す同位体スクランブラー 3 0 0 を用いるプロセスと同様にして同位体スクランプリングが行われる。

上記燃焼器 4 0 1 を用いる方法は、同位体スクランブラー 3 0 0 を用いる方法に比べて希釈ガスの循環系がないため、装置が簡素となる。

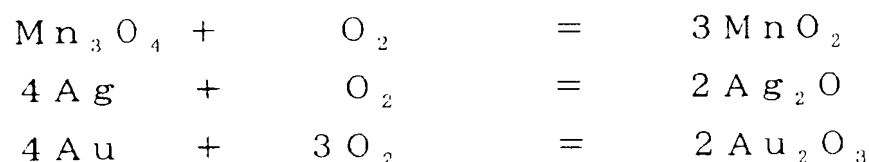
なお、燃焼器 4 0 1 に供給する水素は、上記同位体スクランブラー 3 0 0 を用いる方法と同様に、循環使用する。

また、同位体スクランプリングは、高温熱処理法によって行うこともできる。この場合には、上記濃縮物を 1 0 0 0 °C 以上に熱した高温の石英管等の内部に通し、熱処理することにより上記同位体スクランプリング（同位体交換反応）を行う。

また、同位体スクランプリングは、酸化還元反応を利用して行うこともできる。この方法では、酸化還元反応時における酸素分圧、反応温度などの条件を適宜設定することによって、酸化還元反応を制御する。

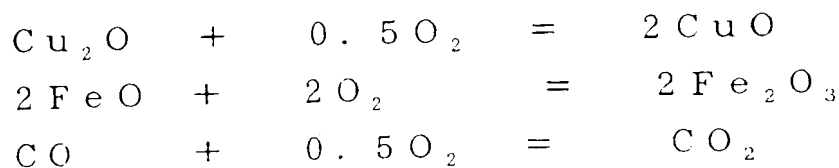
この方法では、濃縮物（O<sub>2</sub>）を金属、金属酸化物などの被酸化物と反応させ、一旦酸化物とした後、これを還元して酸素を生成させる。これにより同位体スクランプリングが行われる。

例えば、金属、金属酸化物などの被酸化物（Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ag、Au）を下記の式に示されるように前記濃縮物（O<sub>2</sub>）と反応させて酸化物（MnO<sub>2</sub>、Ag<sub>2</sub>O、Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）とした後、この酸化物を還元し、酸素を生成させる方法が採用できる。

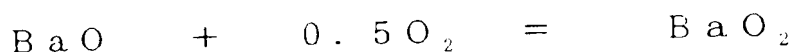


また、被酸化物としてCu<sub>2</sub>O、FeO、COを用い、濃縮物（O<sub>2</sub>）を、下記のようにCu<sub>2</sub>O、FeO、COと反応させ、酸化物（CuO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CO<sub>2</sub>）を得た後、この酸化物を還元し酸素を生成させる方

法を採ることもできる。



さらには、下記のように過酸化物 ( $\text{BaO}_2$ ) を利用した酸化還元反応を利用することもできる。



この反応においては、温度によって酸素平衡圧力が異なる。例えば 650℃前後の温度条件においては左辺から右辺へ反応が進み、800℃前後の温度条件においては右辺から左辺へ反応が進む。

この際、温度および酸素圧力を適当な値に設定し反応を制御することによって、右辺から左辺の反応、および左辺から右辺への反応のいずれをも利用することが可能である。

また上記被酸化物としては、 $\text{BaO}$ のほかに、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、これらの混合物などを用いることができる。

なお、上記被酸化物としては、上記  $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Au}$ のうち2種以上の混合物を用いることもできる。

このように、酸素同位体重成分濃縮物により被酸化物を酸化した後、得られた酸化物を還元することにより同位体スクランプリングを行うことによって、反応の速度を高め、生産効率を高めることができる。

また、同位体スクランプリングは、上記濃縮物に、無声放電、高周波放電、あるいは電磁誘導により酸素プラズマを発生させて行うこともできる。この方法では、プラズマにより酸素イオンまたはラジカルが発生するため、濃縮物中の酸素分子と他の酸素分子との間で同位体スクランプリング(同位体交換)が行われる。

また、同位体スクランプリングは、濃縮物の一部を一旦オゾンに変換した後、再び酸素に分解する方法を採ることもできる。オゾン化の方法としては、紫外線照射、無声放電が好適である。

なお、本発明の酸素同位体の濃縮方法では、図17または図18に示す装置を用いて酸素同位体重量成分の濃縮を行うにあたり、第2蒸留塔202からの導出ガス215を直接第3蒸留塔204または第4蒸留塔205に供給することも可能である。

なお本実施形態では同位体重量成分を含む酸素分子( $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ )のすべてを濃縮する場合に限らず、これら6種のうち少なくとも1種を濃縮すればよい。

次に、図17および図18に示す装置を用いて酸素同位体重量成分の濃縮を行った場合についてコンピュータシミュレーションを行った結果について説明する。

本シミュレーションでは、上述の速度論的モデルを利用した。

#### (実施例2)

上記モデルを用いて図17に示す装置のプロセスを運転する場合のシミュレーションを行った結果を表10ないし表12、および図21ないし図23に示す。装置仕様を表9に示す。

表10ないし表12は、各工程で得られるガスまたは液の圧力、流量、および同位体成分濃度を示すものである。

図21ないし図23は、それぞれ第1ないし第3蒸留塔201、202、204内における各同位体成分の濃度分布を示すものである。

このシミュレーションにおいて、酸素は6つの同位体成分( $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ )からなるものとした。

表 9

実施例 2	第 1 蒸留塔	第 2 蒸留塔	第 3 蒸留塔
充填物の比表面積 ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )	500	500	500
蒸留塔の内径 (m)	1.780	0.290	0.125
塔頂からフィード位置までの距離 (m)	70	100	80
充填高さ (m)	300	300	400
熱交換熱量 (kW)	1900	52	9
圧力 (bar)	1.1~1.7	1.1~1.8	1.1~2.0
密度補正空塔速度 ( $\text{m/s}(\text{kg}/\text{m}^3)^{1/2}$ )	1.4~1.6	1.5~1.6	1.4~1.6

(充填高さには、液体捕集器、液体分配器の高さは含まれていない)

表 10

実施例 2	第 1 塔 フィード 211	第 1 塔 導出ガス 212	第 1 塔 廃ガス 213
圧力 (bar)	1.2	1.7	1.1
流量 (mol/s)	1.000	0.0148	0.997
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.995	0.777	0.998
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$7.38 \times 10^{-4}$	$9.68 \times 10^{-3}$	$6.86 \times 10^{-4}$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$4.07 \times 10^{-3}$	0.213	$1.32 \times 10^{-3}$
$^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.37 \times 10^{-7}$	$9.23 \times 10^{-6}$	$5.02 \times 10^{-6}$
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.51 \times 10^{-6}$	$1.15 \times 10^{-4}$	$1.28 \times 10^{-7}$
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$4.16 \times 10^{-6}$	$3.23 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^{-7}$

(第 1 塔 : 第 1 蒸留塔 201)

表 11

実施例 2	第 2 塔 フィード 214	第 2 塔 導出ガス 215	第 2 塔 戻りガス 216
圧力 (bar)	1.3	1.8	1.1
流量 (mol/s)	0.0148	$2.95 \times 10^{-3}$	0.0118
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.789	0.106	0.960
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$8.72 \times 10^{-3}$	0.0137	$7.49 \times 10^{-3}$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.190	0.818	0.0328
$^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$2.41 \times 10^{-5}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$4.18 \times 10^{-6}$
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.05 \times 10^{-3}$	$5.14 \times 10^{-3}$	$2.65 \times 10^{-5}$
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.0114	0.0569	$6.20 \times 10^{-5}$

(第 2 塔 : 第 2 蒸留塔 202)

表 1 2

実施例 2	第 3 塔 フィード 217	第 3 塔 導出液 218	第 3 塔 廃ガス 219
圧力 (bar)	1.3	2.0	1.1
流量 (mol/s)	$2.95 \times 10^{-3}$	$4.72 \times 10^{-4}$	$2.48 \times 10^{-3}$
$^{16}\text{O}$ $^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.272	$5.87 \times 10^{-6}$	0.324
$^{16}\text{O}$ $^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$9.92 \times 10^{-3}$	$2.08 \times 10^{-5}$	0.0118
$^{16}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.489	$5.17 \times 10^{-3}$	0.581
$^{17}\text{O}$ $^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$9.03 \times 10^{-5}$	$9.49 \times 10^{-7}$	$1.07 \times 10^{-4}$
$^{17}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$8.91 \times 10^{-4}$	$4.08 \times 10^{-3}$	$9.83 \times 10^{-3}$
$^{18}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.220	0.991	0.0729

(第 3 塔 : 第 3 蒸留塔 2 0 4)

(実施例 3)

上記モデルを用いて図 1 8 の装置のプロセスを運転する場合のシミュレーションを行った結果を表 1 4 ないし表 1 8、および図 2 4 ないし図 2 7 に示す。

各蒸留塔の仕様及びリボイラー／コンデンサーの熱量、運転圧力、密度補正空塔速度を表 1 3 に示した。

表 1 4 ないし表 1 7 は、各工程で得られるガスまたは液の圧力、流量、および同位体各成分の濃度を示すものである。

表 1 8 は第 4 蒸留塔 2 0 5 のフィードガスの組成、塔頂および塔底より導出される製品ガスの圧力、流量、組成濃度を示す。また第 4 蒸留塔 2 0 5 で得られる製品の原子比率を表 1 8 に併せて示す。

図 2 4 ないし図 2 7 は、それぞれ第 1 ないし第 4 蒸留塔 2 0 1、2 0 2、2 0 4、2 0 5 内における各同位体成分の濃度分布を示すものである。

表 1 3

実施例 3	第 1 蒸留塔	第 2 蒸留塔	第 3 蒸留塔	第 4 蒸留塔
充填物の比表面積( $\text{m}^2/\text{m}^3$ )	500	500	500	500
蒸留塔の内径 (m)	1.780	0.290	0.125	0.092
塔頂からフィード位置 までの距離 (m)	70	100	100	200
充填高さ (m)	300	300	600	200
ヒータ/コンデンサ交換熱量 (kW)	1900	52	12	6
圧力 (bar)	1.1~1.7	1.1~1.8	1.1~3.0	1.1~2.3
密度補正空塔速度 ( $\text{m}/\text{s}(\text{kg}/\text{m}^3)^{1/2}$ )	1.4~1.6	1.5~1.7	1.6~2.1	1.6~2.0

(充填高さには、液体捕集器、液体分配器の高さは含まれていない)

表 1 4

実施例 3	第 1 塔 フィード 211	第 1 塔 導出ガス 212	第 1 塔 廃ガス 213
圧力 (bar)	1.2	1.7	1.1
流量 (mol/s)	1.000	0.0148	0.999
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.995	0.614	0.997
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$7.38 \times 10^{-4}$	$8.37 \times 10^{-3}$	$7.29 \times 10^{-4}$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$4.07 \times 10^{-3}$	0.376	$2.10 \times 10^{-3}$
$^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.37 \times 10^{-7}$	$1.87 \times 10^{-6}$	$9.32 \times 10^{-6}$
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.51 \times 10^{-6}$	$3.37 \times 10^{-4}$	$1.85 \times 10^{-7}$
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$4.16 \times 10^{-6}$	$9.94 \times 10^{-4}$	$1.37 \times 10^{-7}$

(第 1 塔 : 第 1 蒸留塔 2 0 1)

表 1 5

実施例 3	第 2 塔 フィード 214	第 2 塔 導出ガス 215	第 2 塔 廃ガス 216
圧力 (bar)	1.3	1.8	1.1
流量 (mol/s)	0.0148	$2.95 \times 10^{-3}$	0.0138
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.650	0.0114	0.731
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$7.05 \times 10^{-3}$	$8.37 \times 10^{-3}$	$8.25 \times 10^{-3}$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.305	0.709	0.260
$^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.91 \times 10^{-5}$	$5.21 \times 10^{-5}$	$1.69 \times 10^{-5}$
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.65 \times 10^{-3}$	0.0102	$2.66 \times 10^{-4}$
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.0358	0.187	$7.74 \times 10^{-4}$

(第 2 塔 : 第 2 蒸留塔 2 0 2)

表 1 6

実施例 3	第 3 塔 フィード 217	第 3 塔 導出ガス 218	第 3 塔 廃ガス 219
圧力 (bar)	1.4	3.0	1.1
流量 (mol/s)	$2.95 \times 10^{-3}$	$1.00 \times 10^{-3}$	$1.95 \times 10^{-3}$
$^{16}\text{O}$ $^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.166	$1.18 \times 10^{-6}$	0.251
$^{16}\text{O}$ $^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$4.86 \times 10^{-3}$	$3.87 \times 10^{-7}$	$7.37 \times 10^{-3}$
$^{16}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.478	$9.91 \times 10^{-3}$	0.719
$^{17}\text{O}$ $^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$3.56 \times 10^{-5}$	$7.34 \times 10^{-7}$	$5.36 \times 10^{-5}$
$^{17}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$7.01 \times 10^{-3}$	0.0114	$4.73 \times 10^{-3}$
$^{18}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.344	0.979	0.0176

(第 3 塔 : 第 3 蒸留塔 2 0 4)

表 1 7

実施例 3	第 4 塔 フィード 218	第 4 塔 塔底導出ガス 209	第 4 塔 塔頂導出ガス 210
圧力 (bar)	3.0	2.3	1.1
流量 (mol/s)	$1.00 \times 10^{-3}$	$9.34 \times 10^{-4}$	$7.03 \times 10^{-5}$
$^{16}\text{O}$ $^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.18 \times 10^{-6}$	$1.49 \times 10^{-3}$	$1.69 \times 10^{-4}$
$^{16}\text{O}$ $^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$3.87 \times 10^{-7}$	$5.09 \times 10^{-10}$	$5.52 \times 10^{-6}$
$^{16}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$9.91 \times 10^{-3}$	$2.13 \times 10^{-3}$	0.139
$^{17}\text{O}$ $^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$7.34 \times 10^{-7}$	$1.58 \times 10^{-8}$	$1.03 \times 10^{-5}$
$^{17}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.0114	$4.53 \times 10^{-3}$	0.103
$^{18}\text{O}$ $^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.979	0.995	0.758

(第 4 塔 : 第 4 蒸留塔 2 0 5)

表 1 8

実施例 3	第 1 塔 フィード 211	第 4 塔 塔底導出ガス 209		第 4 塔 塔頂導出ガス 210	
		原子比率	収率	原子比率	収率
流量 (mol/s)	1.000				
$^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.99759	0.000107	$9.97 \times 10^{-8}$	0.069670	$4.91 \times 10^{-6}$
$^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	0.00037	0.002265	$5.72 \times 10^{-3}$	0.051513	$9.79 \times 10^{-3}$
$^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.00204	0.997628	$4.57 \times 10^{-1}$	0.878817	$3.03 \times 10^{-2}$

図 2 6 に示すように、第 3 蒸留塔 2 0 4 においては、塔の中間部に  $^{17}\text{O}$   $^{18}\text{O}$  の濃度ピークが出現している。

(比較例 1)

比較のため、同位体交換反応を行わずに酸素同位体重量成分の濃縮を試



みた場合について上記モデルを用いてコンピュータシミュレーションを行った結果を表19および表20に示す。

この例では、同位体交換反応器203を備えていないこと以外は図16に示すものと同様の装置を用いることを想定した。装置仕様は、実施例2（表2）に準じて定めた。

表19

比較例1	第1塔 フィード 211	第1塔 導出ガス 212	第1塔 廃ガス 213
圧力 (bar)	1.2	1.7	1.1
流量 (mol/s)	1.000	0.0148	0.997
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.995	0.764	0.998
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$7.38 \times 10^{-4}$	0.0101	$7.06 \times 10^{-4}$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$4.07 \times 10^{-3}$	0.226	$1.36 \times 10^{-3}$
$^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.37 \times 10^{-7}$	$7.60 \times 10^{-6}$	$4.58 \times 10^{-6}$
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$1.51 \times 10^{-6}$	$9.63 \times 10^{-5}$	$1.26 \times 10^{-7}$
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$4.16 \times 10^{-6}$	$2.75 \times 10^{-4}$	$1.24 \times 10^{-7}$

(第1塔：第1蒸留塔201)

表20

比較例1	第2塔 フィード 214	第2塔 導出ガス 215	第2塔 戻りガス 216
圧力 (bar)	1.3	1.8	1.1
流量 (mol/s)	0.0148	$2.95 \times 10^{-3}$	0.0118
$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ 濃度 (-)	0.764	0.0672	0.938
$^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	0.0101	0.0117	$9.67 \times 10^{-3}$
$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	0.226	0.919	0.0527
$^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 濃度 (-)	$7.60 \times 10^{-6}$	$3.09 \times 10^{-5}$	$1.77 \times 10^{-6}$
$^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$9.63 \times 10^{-5}$	$4.69 \times 10^{-4}$	$3.08 \times 10^{-6}$
$^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 濃度 (-)	$2.75 \times 10^{-4}$	$1.37 \times 10^{-3}$	$1.77 \times 10^{-6}$

(第2塔：第2蒸留塔202)

(比較例2)

また、1本の蒸留塔を用いて原料酸素の同位体の濃縮を試みた結果（蒸留塔内の各同位体成分の濃度分布）を図8に示した。

表10～表12、図21～図23より、図17に示す装置を用いることを想定した実施例2においては、第3蒸留塔204からの導出ガス218として、重成分酸素分子である $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ の濃度を99%以上に高めた濃縮

物を得ることかできることがわかる。

また同位体交換を行った場合に得られる第2蒸留塔導出ガス215(表11)と、同位体交換を行わない比較例1および比較例2で得られる濃縮物との比較から、同位体交換を行うことにより酸素同位体重成分、特に $^{18}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ の濃度を高めることができることがわかる。

また、表14～表18、図24～図27より、図18に示す装置を用い、第3蒸留塔204の中間部に $^{17}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ の濃度ピークができるように蒸留操作を行うことを想定した実施例3においては、第4蒸留塔205の塔底導出ガス209として、 $^{18}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ の濃度を99.5%にまで高めた濃縮物を得ることができることがわかる。

また、この塔底導出ガス209の流量 $9.34 \times 10^{-4} \text{ mol/s}$ で決まる $^{18}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ の収率は47.5%と十分に高い値であり、 $^{18}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ を高収率で回収することができることがわかる。

上記 $^{18}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ (純度99.5%)の生産量は、年間約1000kgに相当することから、工業生産を行うための生産量として十分な量が得られることがわかる。

また実施例3においては、塔頂導出ガス210として、 $^{17}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ の濃度を10%以上に高めた濃縮物を得ることができる。

従来の水蒸留法によって $\text{H}_2^{17}\text{O}$ を濃縮分離した場合、 $\text{H}_2^{17}\text{O}$ の濃縮は1%乃至3%程度が限度であるため、実施例3の方法では、 $^{17}\text{O}$ の濃縮率を著しく高めることができることがわかる。

導出ガス209の流量は $7.03 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ で、 $^{17}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ 濃度が10.3%と十分に高い値であり、高い収率で $^{17}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ を回収できることがわかる。

上記 $^{17}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ (純度10.3%)の生産量は、年間約77.5kgに相当することから、工業生産を行うための生産量として十分な量が得られることがわかる。

以上説明したように、本発明にあっては、以下に示す効果を得ることができる。

(1) 原料として他の元素を含まない酸素を用いるため、高濃度の酸素同位体濃縮物を得ることができる。

(2) 原料となる酸素の蒸発潜熱が小さいため、水蒸留法などに比べ、蒸留塔、熱交換器などの小型化が可能であり、装置コストおよび運転コスト削減を図ることができる。

(3) 原料となる酸素が腐食性、毒性のガスでないため、原料の取り扱いが容易であり、かつ安全性の点で有利である。

(4) 規則充填物を使用した蒸留塔を用いることによって、液ホールドアップ量の削減が可能となり、装置起動に要する時間を短縮することができる。またこれに伴って運転コスト削減が可能となる。

(5) 規則充填物の使用により、蒸留塔における気液接触効率を高め、同位体濃縮効率を高めることができる。

(6) 圧力損失が小さい規則充填物の使用によって、各成分の相対揮発度が比較的大きい条件で蒸留を行うことができ、同位体重成分を含む酸素分子の濃縮効率を高めることができる。

(7) 規則充填物として、自己分配促進型規則充填物を用いることによって、気液接触効率を高め、酸素同位体の濃縮効率をいっそう向上させることができる。

(8) 蒸留塔にコンデンサ、リボイラを設け、これらコンデンサとリボイラの間で熱媒体流体を循環使用することによって、熱媒体流体の寒冷を無駄なく利用し、エネルギー損失を最小限に抑え、運転コスト削減を図ることができる。

(9) 複数の蒸留塔を使用することによって、同位体濃縮率がより高い濃縮物を得ることができる。また蒸留塔の高さを低く設定し、装置全体をコンパクトに構成することができる。

(10) 酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子 ( $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ ) を濃縮した後、濃縮物中における重成分酸素分子 (重成分のみからなる酸素分子:  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$

$^{18}\text{O}$ 、および $^{17}\text{O}$   $^{17}\text{O}$ )の濃度を、同位体交換反応によって高めることによって、酸素同位体重成分を高濃度で含有する製品を得ることができる。

(11) 同位体スクランブリングを、酸素同位体重成分濃縮物に水素を添加してこれらを反応させることにより酸素同位体重成分を高濃度で含有する水を生成させ、この生成水を電気分解することにより酸素同位体重成分を含む酸素と水素に分離することにより行うことによって、反応の速度を高め、生産効率を高めることができる。

(12) 酸素同位体重成分濃縮物にs dより被酸化物を酸化した後、得られた酸化物を還元することにより同位体スクランブリングを行うことによって、反応の速度を高め、生産効率を高めることができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明の酸素同位体重成分の濃縮方法および装置は、トレーサーなどとして用いられる酸素同位体重成分である $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ を濃縮するために用いられる。

## 請 求 の 範 囲

1. 酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  の少なくとも一種を濃縮することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法。
2. 酸素同位体重成分を含む原料酸素を、規則充填物を規則充填してなる蒸留塔中に供給して低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  の少なくとも一種を濃縮することを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法。
3. 前記低温蒸留の方法として、原料酸素を、規則充填物を規則充填してなる蒸留塔中に供給して、該蒸留塔中で下降液流と上昇ガス流とを該規則充填物の主として表面において気液接触させ、この際、液流とガス流が該規則充填物の表面上を塔軸方向に沿う主流れ方向に互いに対向して流れると同時に、該主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合が促進されつつ物質移動が行われるように蒸留を行う方法を採用することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。
4. 酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  を濃縮した後、同位体スクランプリングを行なって上記酸素同位体重成分を含む酸素分子の少なくとも一種の濃度を高めた濃縮物を得ることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法。
5. 前記同位体スクランプリングによって得られた酸素同位体重成分濃縮物を再度低温蒸留することにより、上記酸素同位体重成分を含む酸素分子の少なくとも一種の濃度をさらに高めた濃縮物を得ることを特徴とする請求の範囲第4項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。
6. 請求の範囲第5項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法によって得られた酸素同位体重成分濃縮物を、さらに同位体スクランプリングを行うことによ

って、その中の少なくとも一成分の濃度を高めることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法。

7. 請求の範囲第6項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法によって得られた酸素同位体重成分濃縮物を、再度低温蒸留することにより、少なくとも酸素同位体重成分  $^{18}\text{O}$   $^{18}\text{O}$  の濃度をさらに高めることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法。

8. 請求の範囲第5項または第7項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法によって得られた酸素同位体重成分濃縮物を、さらに低温蒸留することにより、酸素同位体重成分  $^{18}\text{O}$   $^{18}\text{O}$  の濃度を高めた酸素同位体重成分濃縮物と、 $^{17}\text{O}$  を含む酸素同位体重成分の濃度を高めた濃縮物とを得ることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮方法。

9. 前記蒸留塔として3つの蒸留塔から構成されたものを用い、原料酸素をこれら第1乃至第3塔のうち第1塔にフィード部から供給し、第1塔の塔底部から抜き出した液またはガスの少なくとも一部を第2塔に供給し、第2塔から抜き出した液またはガスの少なくとも一部を第3塔に供給し、第3塔の塔頂部から  $^{16}\text{O}$   $^{17}\text{O}$  濃度が10%以上となるように濃縮されたガスを抜き出すことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の酸素同位体の濃縮方法。

10. 前記第2塔内において塔の中間部に  $^{16}\text{O}$   $^{17}\text{O}$  の濃度ピークができ、かつ第2塔底部に、 $^{16}\text{O}$   $^{17}\text{O}$  濃度が1%以上、 $^{16}\text{O}$   $^{18}\text{O}$  濃度が90%以上、残部の大部分が  $^{16}\text{O}$   $^{16}\text{O}$  となる酸素同位体混合物が分離されるように蒸留を行うことを特徴とする請求の範囲第9項記載の酸素同位体の濃縮方法。

11. 前記第3塔の塔底部に  $^{16}\text{O}$   $^{18}\text{O}$  濃度が90%以上となるように濃縮された液またはガスが分離されるように蒸留を行うことを特徴とする請求の範囲第9項記載の酸素同位体の濃縮方法。

12. 前記酸素同位体重成分を含む酸素分子を濃縮する方法において、前記低温蒸留によって酸素同位体重成分を含む酸素分子を濃縮するに際し、複数の蒸留塔を用い、最終段階の蒸留塔の前の蒸留塔の塔内中間部に  $^{17}\text{O}$   $^{17}\text{O}$

8 Oの最大濃度が出現するように該蒸留塔を運転することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

13. 前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、触媒反応を利用した同位体交換反応であることを特徴とする請求の範囲第4項または第6項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

14. 前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物に水素を添加してこれらを反応させることにより前記酸素同位体重成分を高濃度で含有する水を生成させ、この生成水を電気分解することにより酸素同位体重成分を含む酸素と水素に分離することにより行われることを特徴とする請求の範囲第4項または第6項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

15. 前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物を、無声放電、高周波放電あるいは電磁誘導によるプラズマ中を通過させることにより行なわれることを特徴とする請求の範囲第4項または第6項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

16. 前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物に紫外線を照射し該濃縮物をオゾン化し、これを分解することにより行なわれることを特徴とする請求の範囲第4項または第6項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

17. 前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物を、BaO、SrO、CaO、Cu<sub>2</sub>O、FeO、CO、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ag、Auおよび／またはこれらの混合物との酸化還元反応により行われることを特徴とする請求の範囲第4項または第6項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

18. 前記酸素同位体重成分を濃縮する同位体スクランブリングが、前記酸素同位体重成分濃縮物を1000℃以上で高温熱処理することにより行われる同位体交換反応であることを特徴とする請求の範囲第4項または第6項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

19. 前記濃縮物と水素との反応が、燃焼器による燃焼であることを特徴と

する請求の範囲第14項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

20. 前記濃縮物と水素との反応が、該反応系に希釈ガスを供給し該濃縮物および水素を希釈して行なう触媒反応であることを特徴とする請求の範囲第14項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

21. 前記濃縮物と水素との反応により生成した水を冷却し凝縮させ、凝縮水を希釈ガスから分離し、該凝縮水を分離した希釈ガスを前記反応系に返送し循環使用することを特徴とする請求の範囲第20項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

22. 前記電気分解により発生する水素を、前記濃縮物に添加する水素として循環使用することを特徴とする請求の範囲第14項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

23. 前記電気分解により発生する酸素中の不純物を、触媒反応により酸化除去することを特徴とする請求の範囲第14項記載の酸素同位体重成分の濃縮方法。

24. 酸素の低温蒸留によって、酸素の同位体重成分を含む酸素分子 $^{16}\text{O}$  $^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$  $^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ 、および $^{18}\text{O}$  $^{18}\text{O}$ の少なくとも一種を濃縮する酸素同位体の濃縮装置であって、規則充填物を充填してなる蒸留塔を備えたことを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮装置。

25. 前記規則充填物が、蒸留塔中で下降液流と上昇ガス流とを接触させる際に、液流とガス流が該規則充填物の表面上を塔軸方向に沿う主流れ方向に互いに対向して流れると同時に、該主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合が促進されつつ物質移動が行われる形状を有するもの（自己分配促進型規則充填物）であることを特徴とする請求の範囲第24項記載の酸素同位体重成分の濃縮装置。

26. 前記蒸留塔内の充填物の比表面積が $350\text{ m}^2/\text{m}^3$ 乃至 $1200\text{ m}^2/\text{m}^3$ 、好ましくは $500\text{ m}^2/\text{m}^3$ 乃至 $750\text{ m}^2/\text{m}^3$ であることを特徴とする請求の範囲第24項または25項記載の酸素同位体重成分の濃縮装置。



27. 酸素同位体重成分を含む原料酸素を低温蒸留することにより、酸素同位体重成分を含む酸素分子  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  のうちの少なくとも1成分を濃縮する少なくとも1つの蒸留塔と、該蒸留塔により得られた酸素同位体重成分濃縮物中における  $^{16}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{17}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}^{18}\text{O}$ 、および  $^{18}\text{O}^{18}\text{O}$  のうちの少なくとも1つの濃度を、同位体スクランプリングによって高める少なくとも1基の同位体スクランブラーを備えていることを特徴とする酸素同位体重成分の濃縮装置。

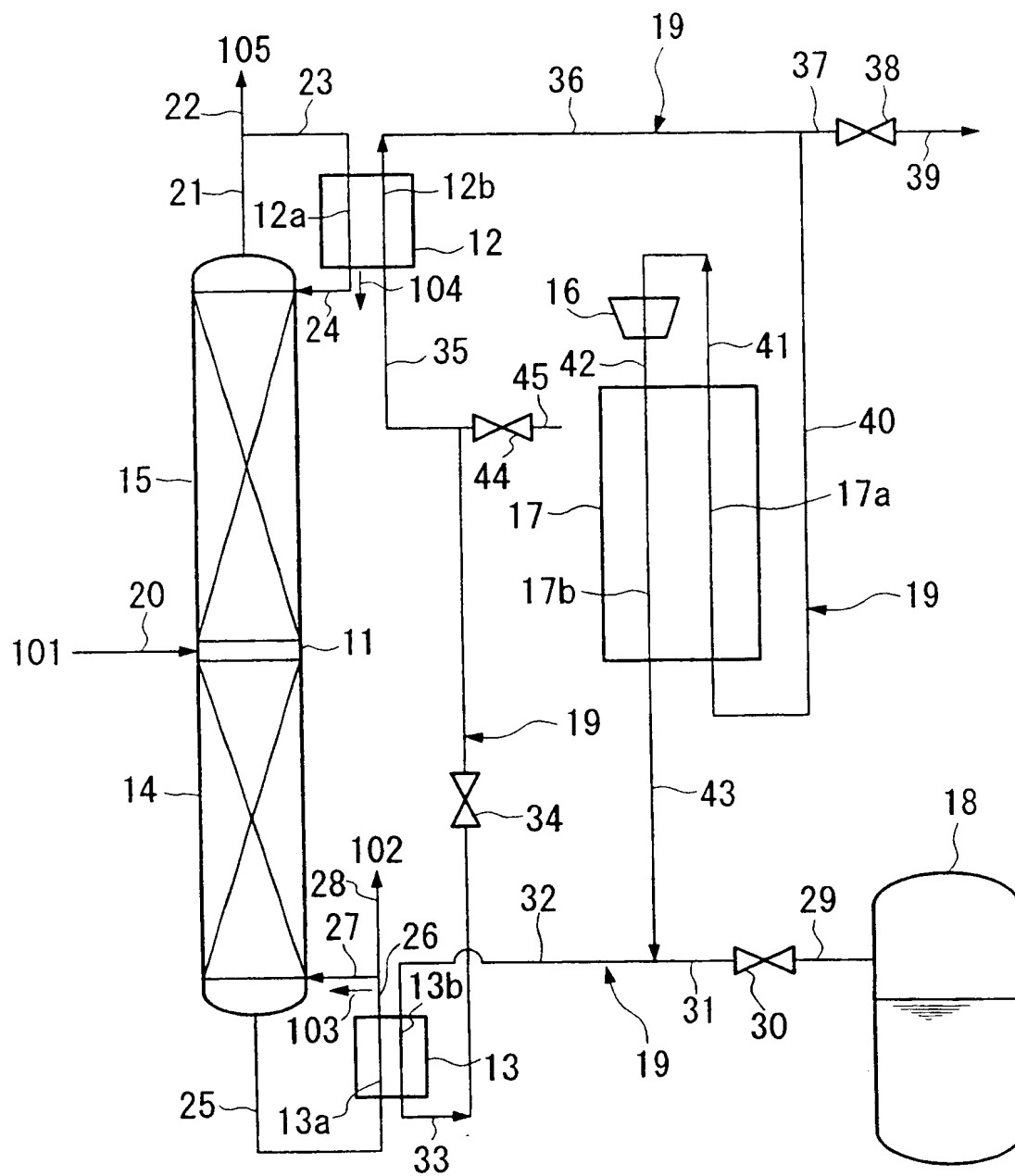
28. 前記同位体スクランブラーは、前記濃縮物の同位体交換反応を促進する同位体交換反応触媒を備えたものであり、この同位体交換反応触媒が、タングステン、タンタル、パラジウム、ロジウム、白金、および金からなる群より選択された1種または2種以上を含むものであることを特徴とする請求の範囲第27項記載の酸素同位体重成分の濃縮装置。

29. 前記同位体スクランブラーは、前記濃縮物の同位体交換反応を促進する同位体交換反応触媒を備えたものであり、この同位体交換反応触媒が、Ti酸化物、Zr酸化物、Cr酸化物、Mn酸化物、Fe酸化物、Co酸化物、Ni酸化物、Cu酸化物、Al酸化物、Si酸化物、Sn酸化物、およびV酸化物からなる群より選択された1種または2種以上を含むものであることを特徴とする請求の範囲第27項記載の酸素同位体重成分の濃縮装置。

30. 蒸留塔が、規則充填物を充填してなるものであり、該規則充填物が、蒸留塔中で下降液流と上昇ガス流とを接触させる際に、液流とガス流が該規則充填物の表面上を塔軸方向に沿う主流れ方向に互いに対向して流れると同時に、該主流れ方向に対し直角方向に液流および／またはガス流の混合が促進されつつ物質移動が行われる形状を有するもの（自己分配促進型規則充填物）であることを特徴とする請求の範囲第27項記載の酸素同位体重成分の濃縮装置。

1/24

図 1



2/24

図 2

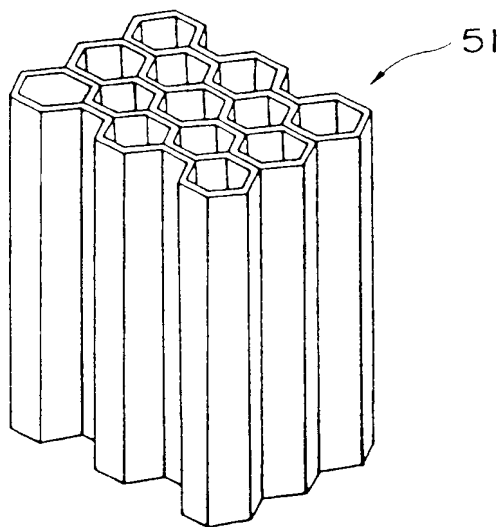
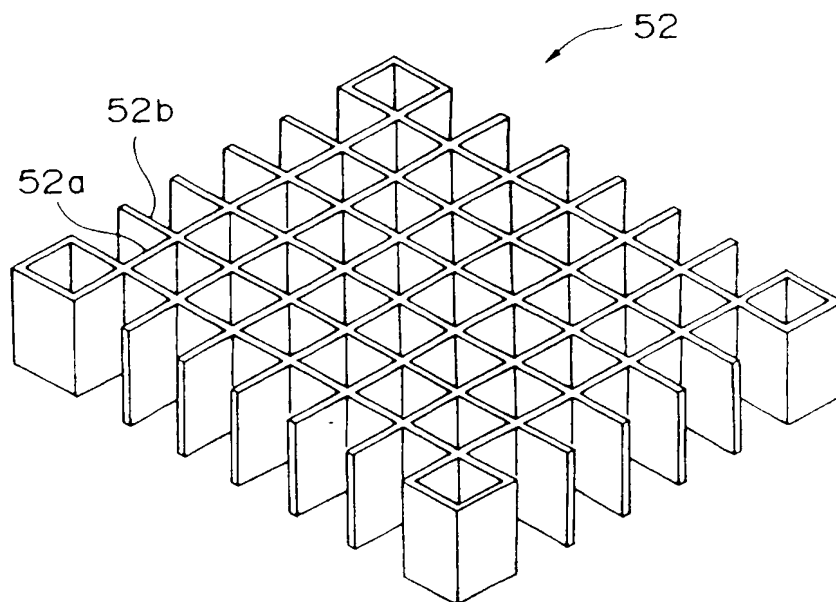


図 3



3/24

図 4

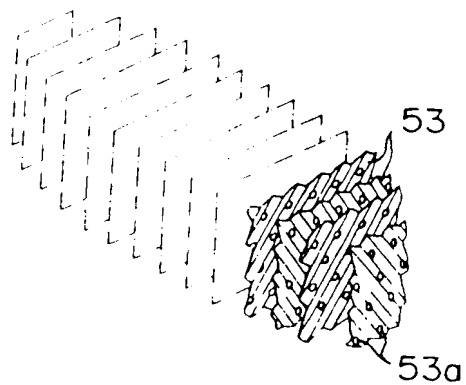


図 5

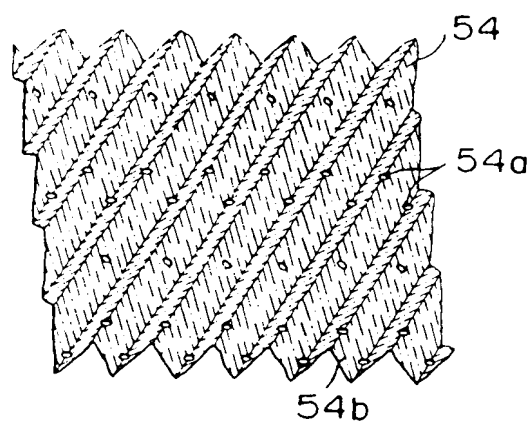
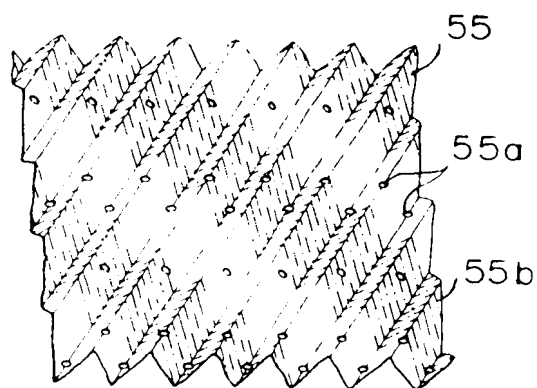
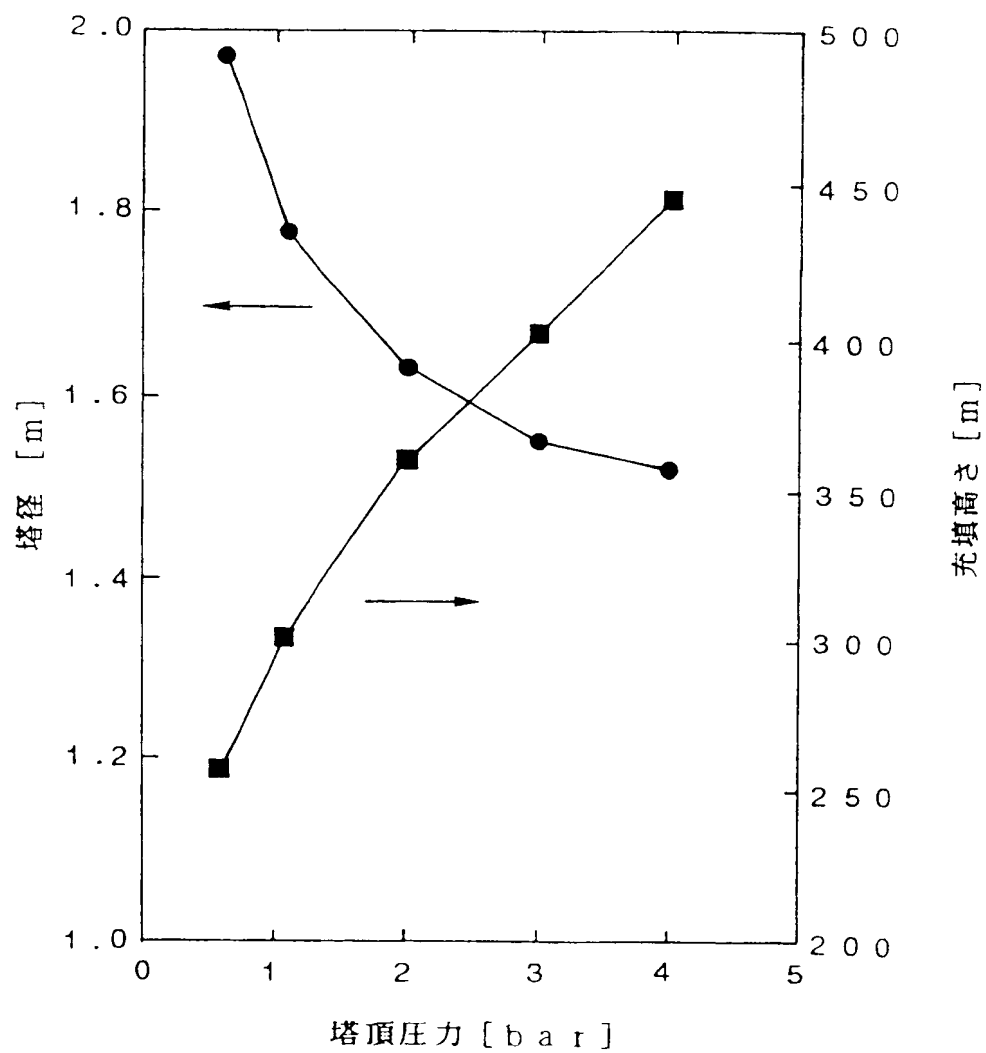


図 6



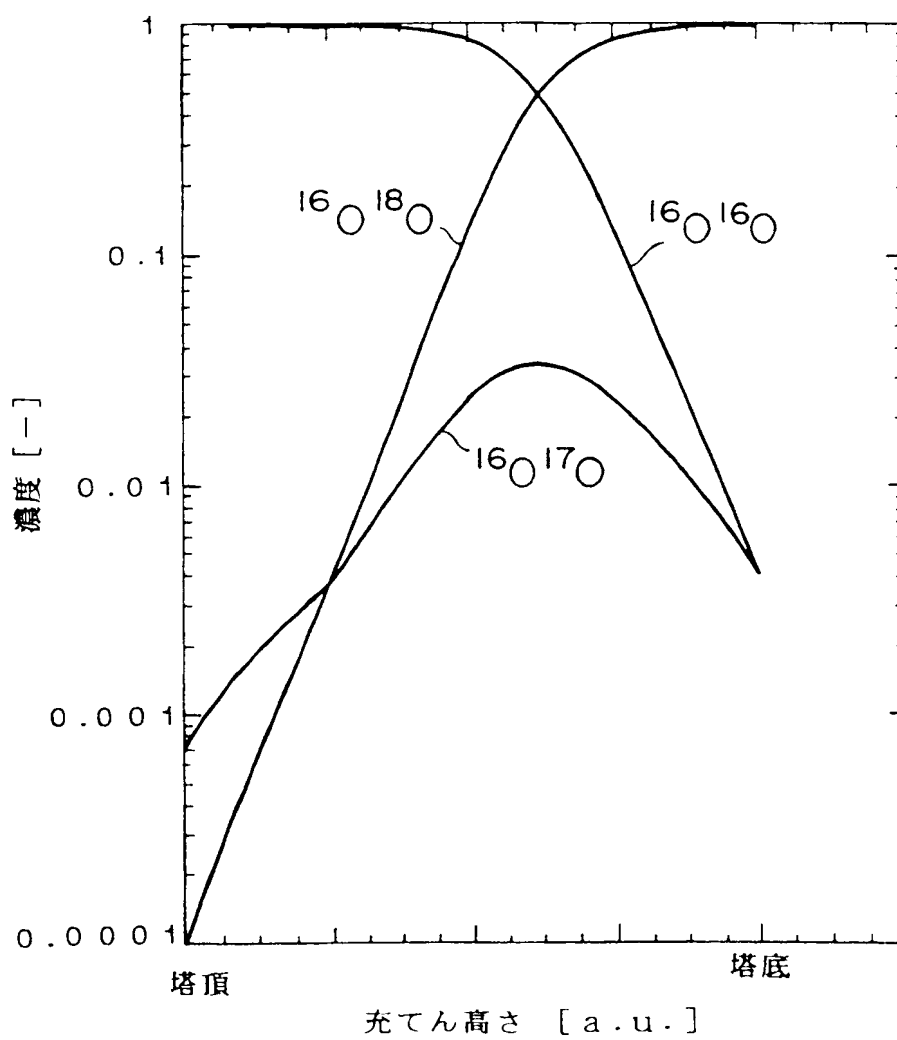
4/24

図 7



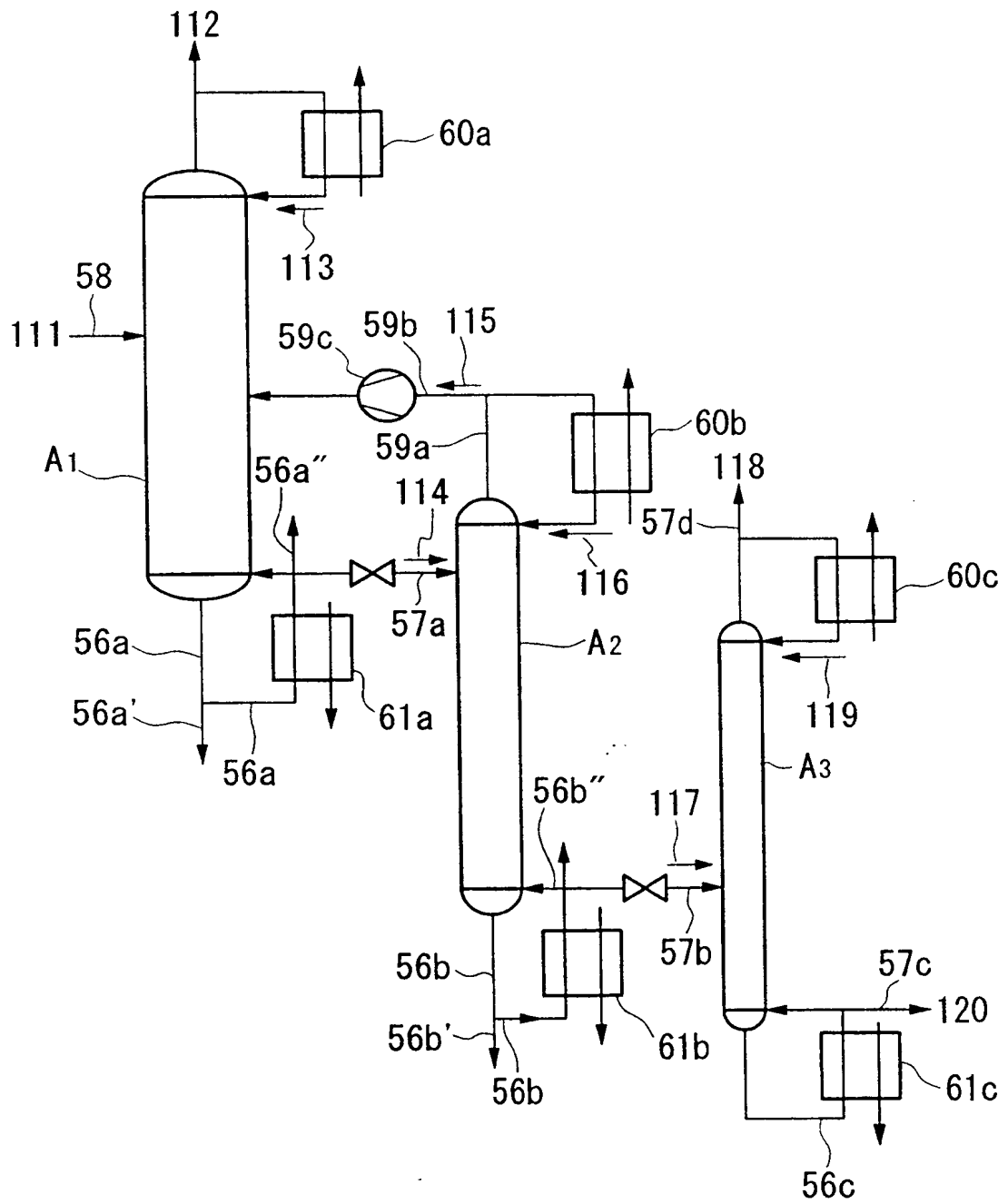
5/24

図 8



6/24

図 9

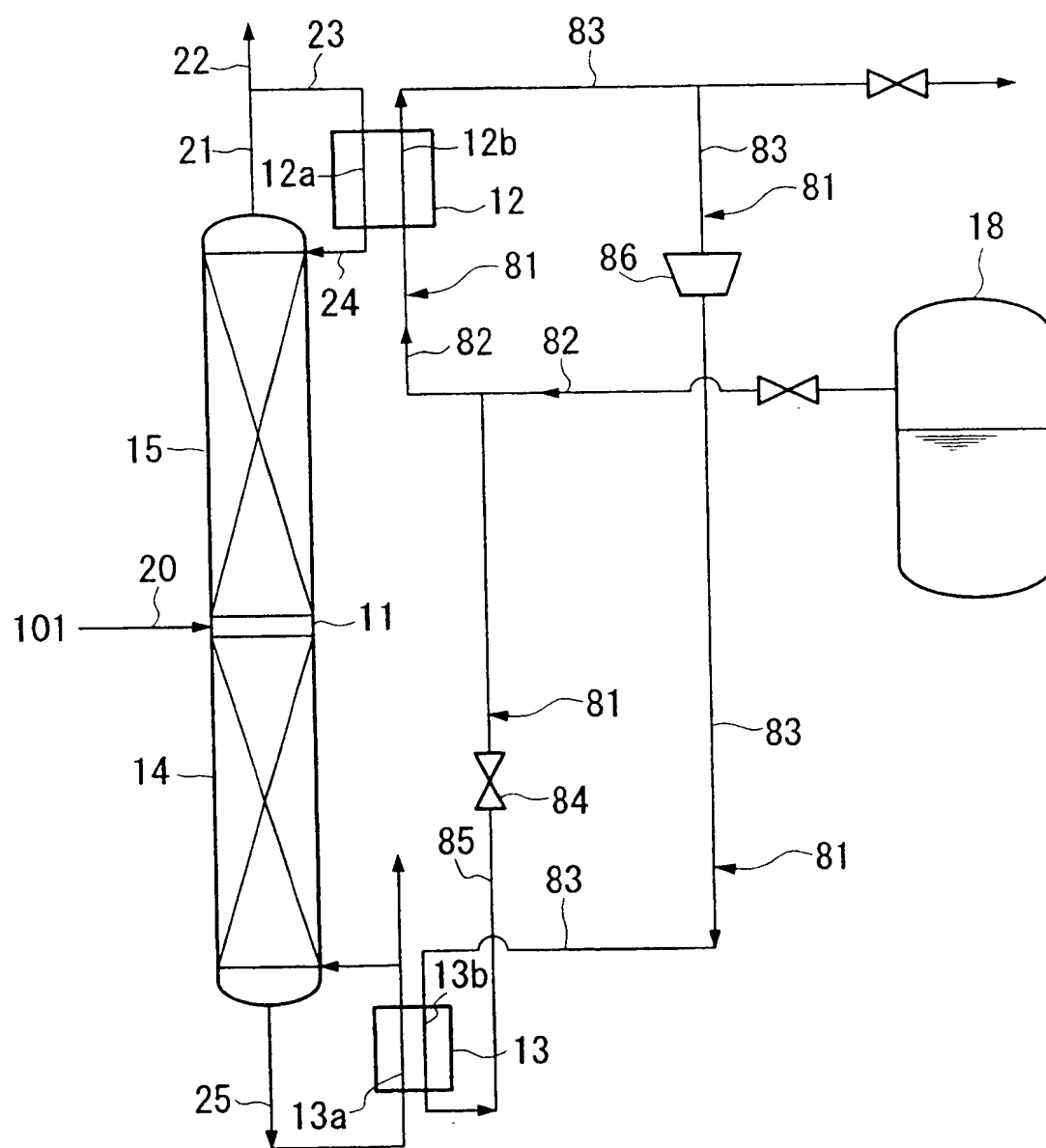






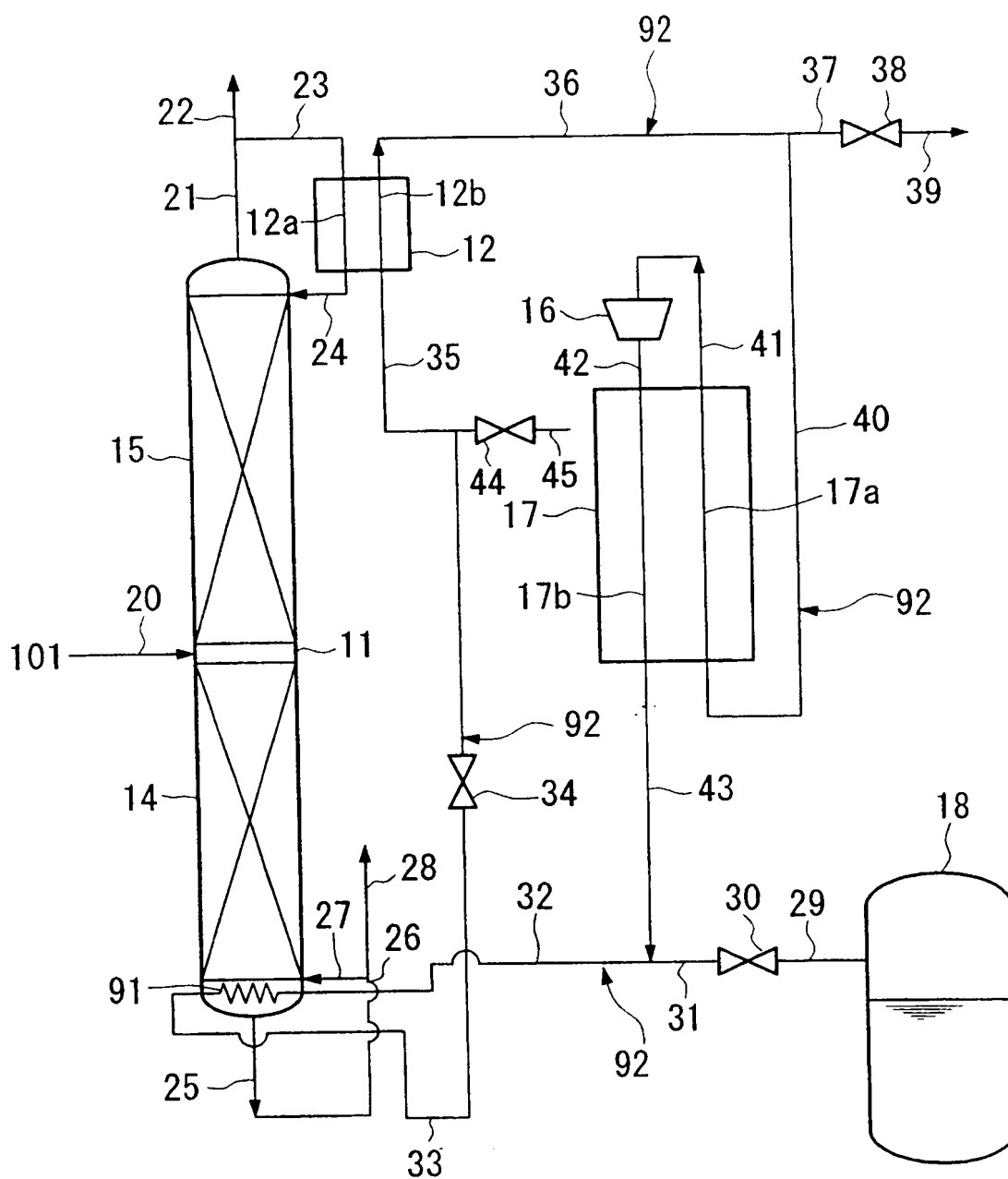
8/24

図 1 1



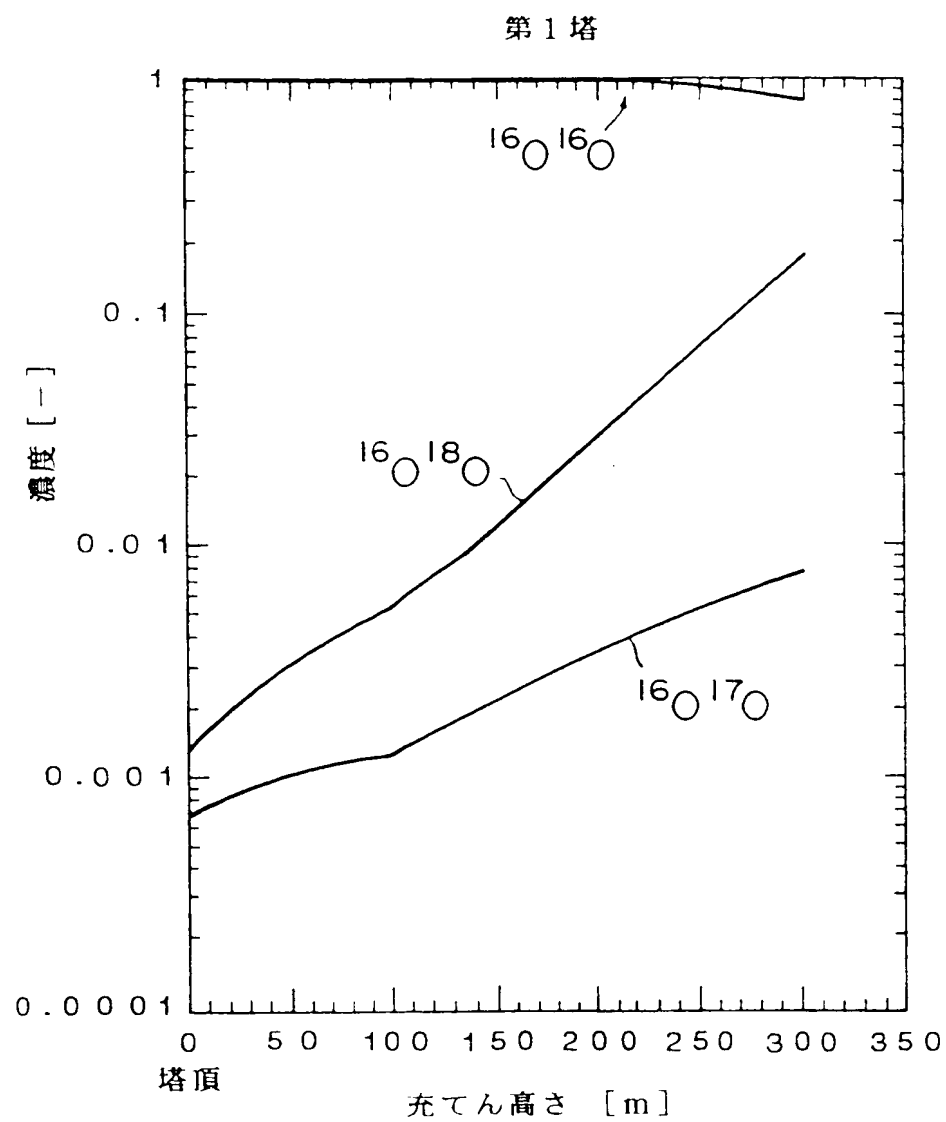
9/24

図 1 2



10/24

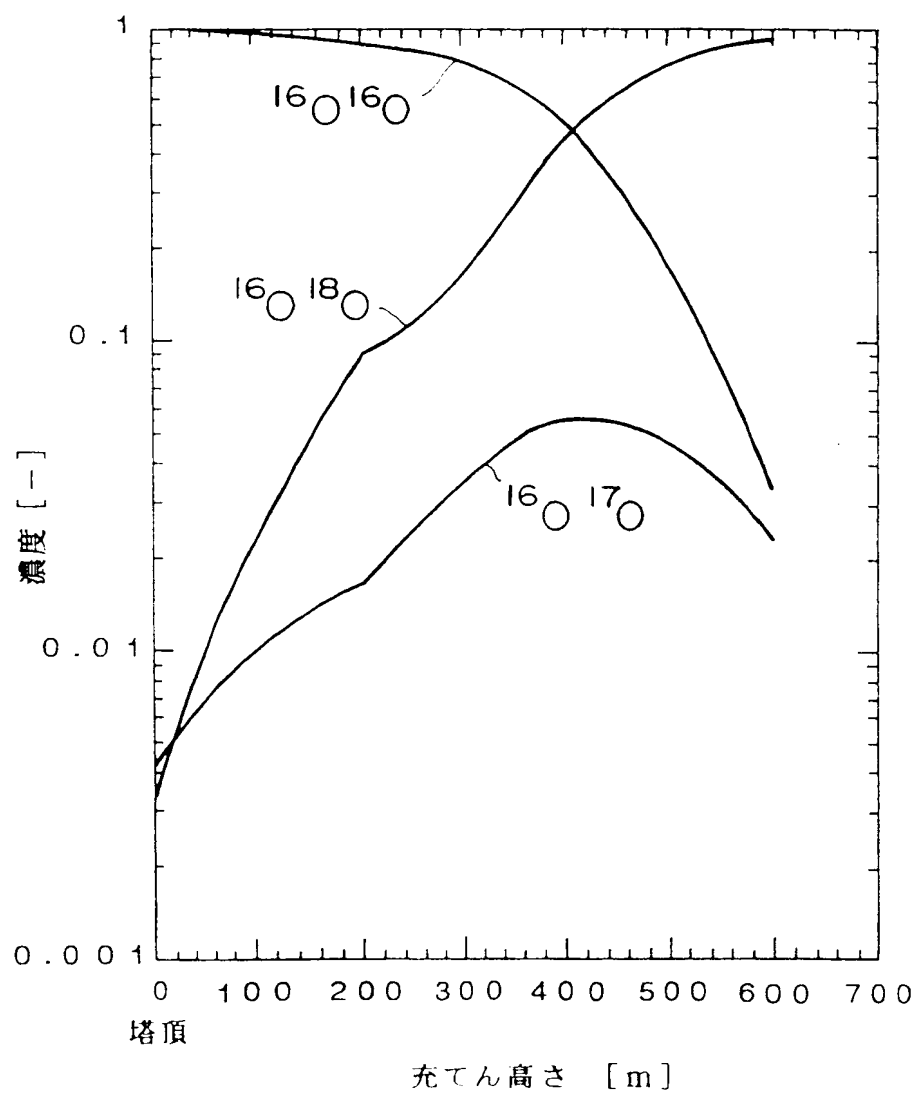
図 13



11/24

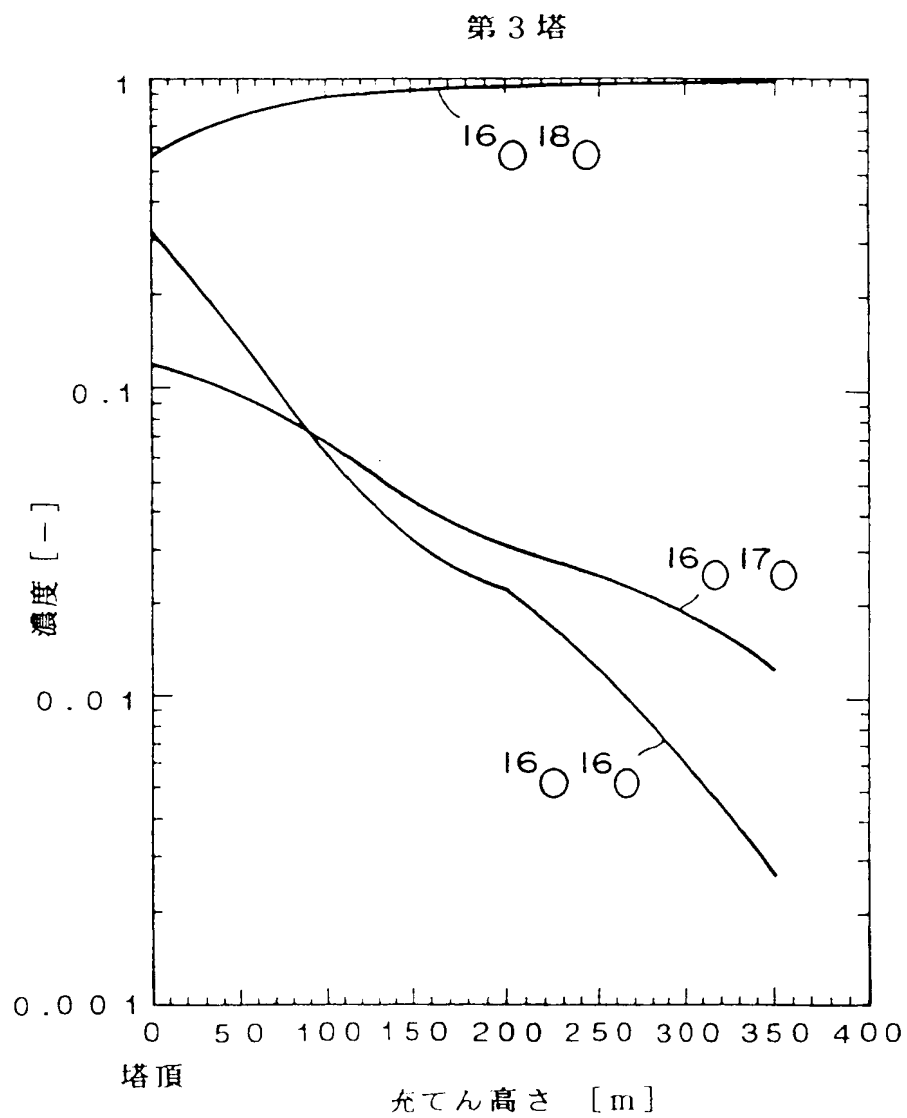
図 1 4

第 2 塔



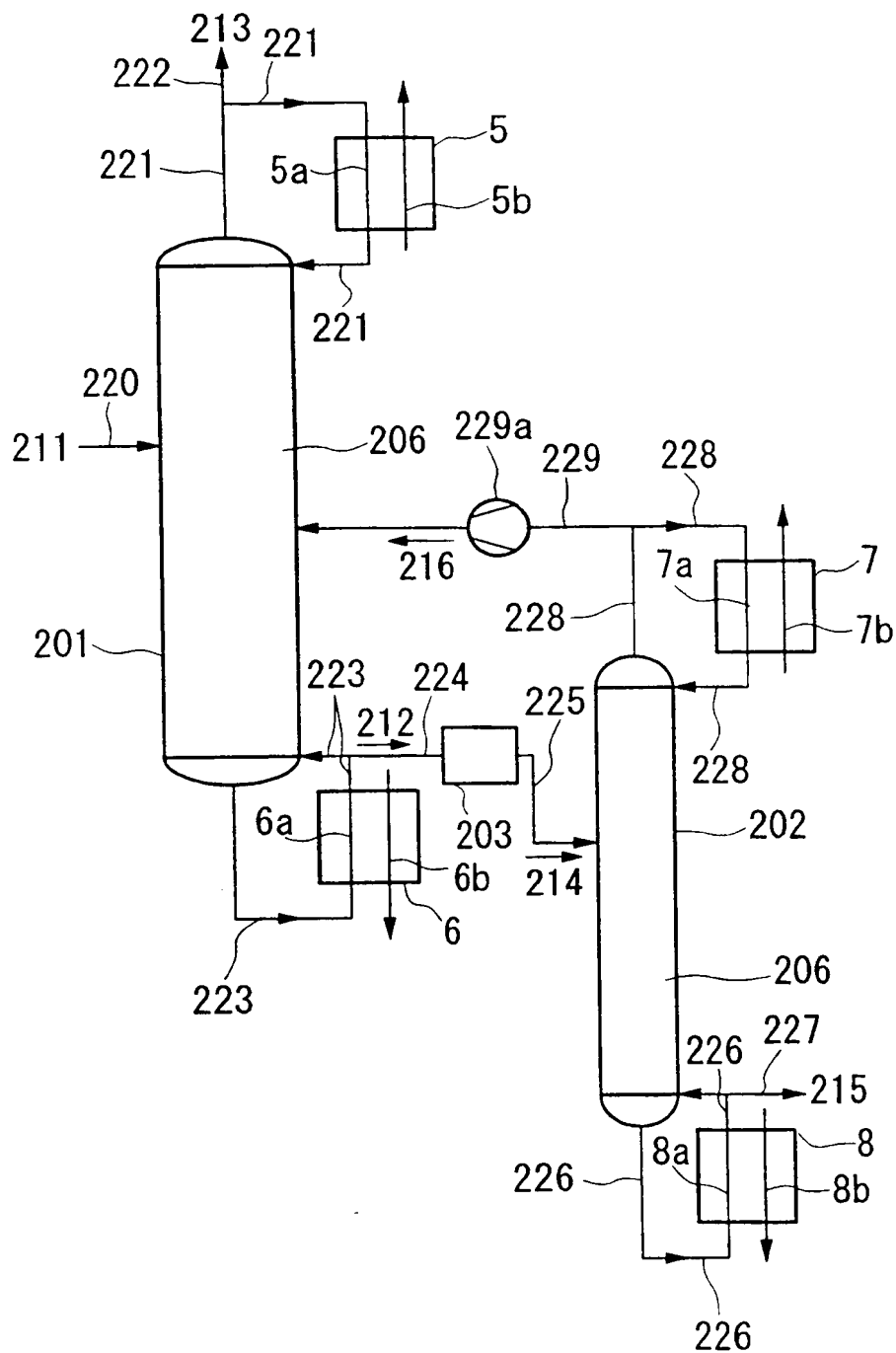
12/24

図 15



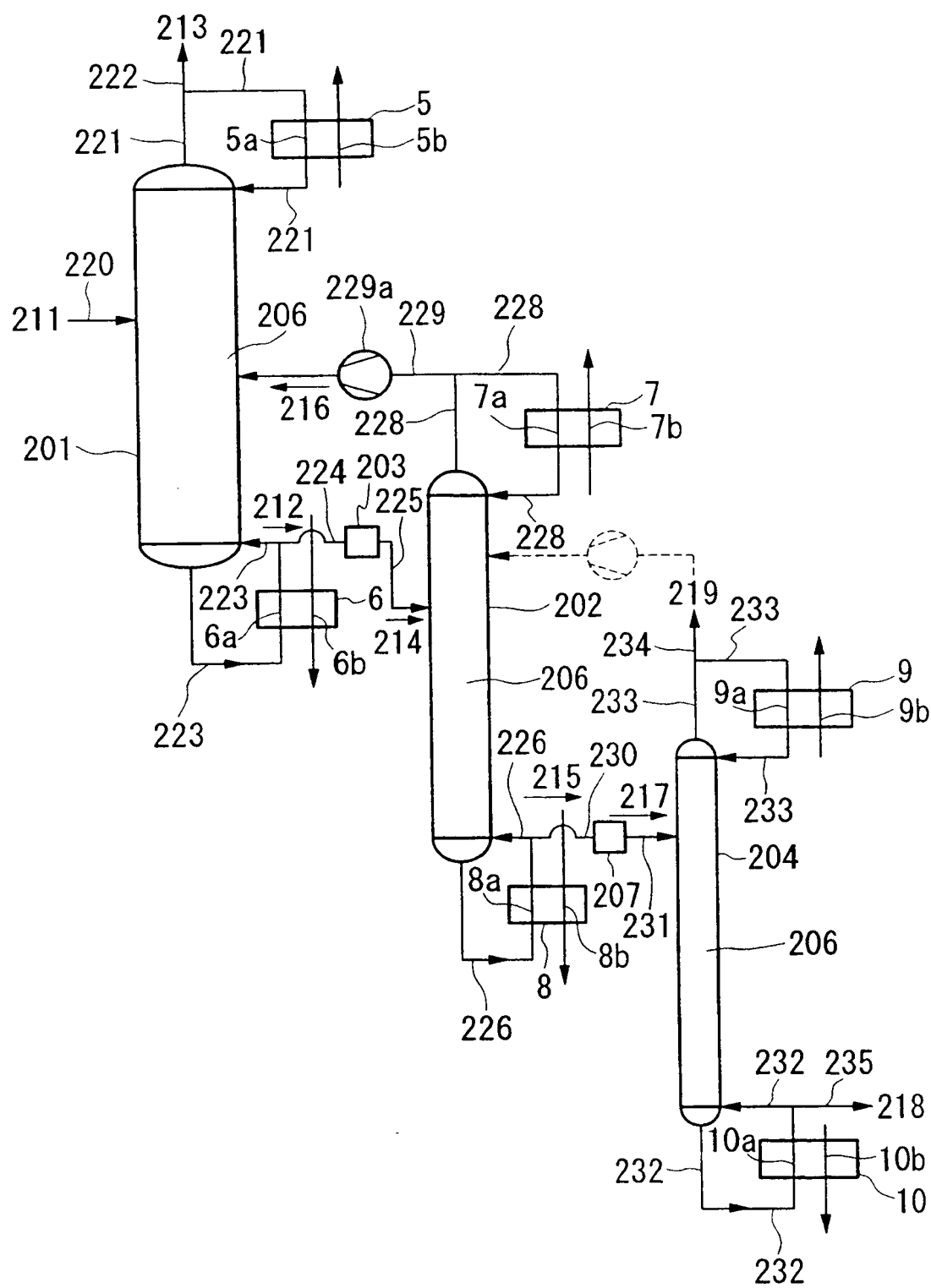
13/24

図 16



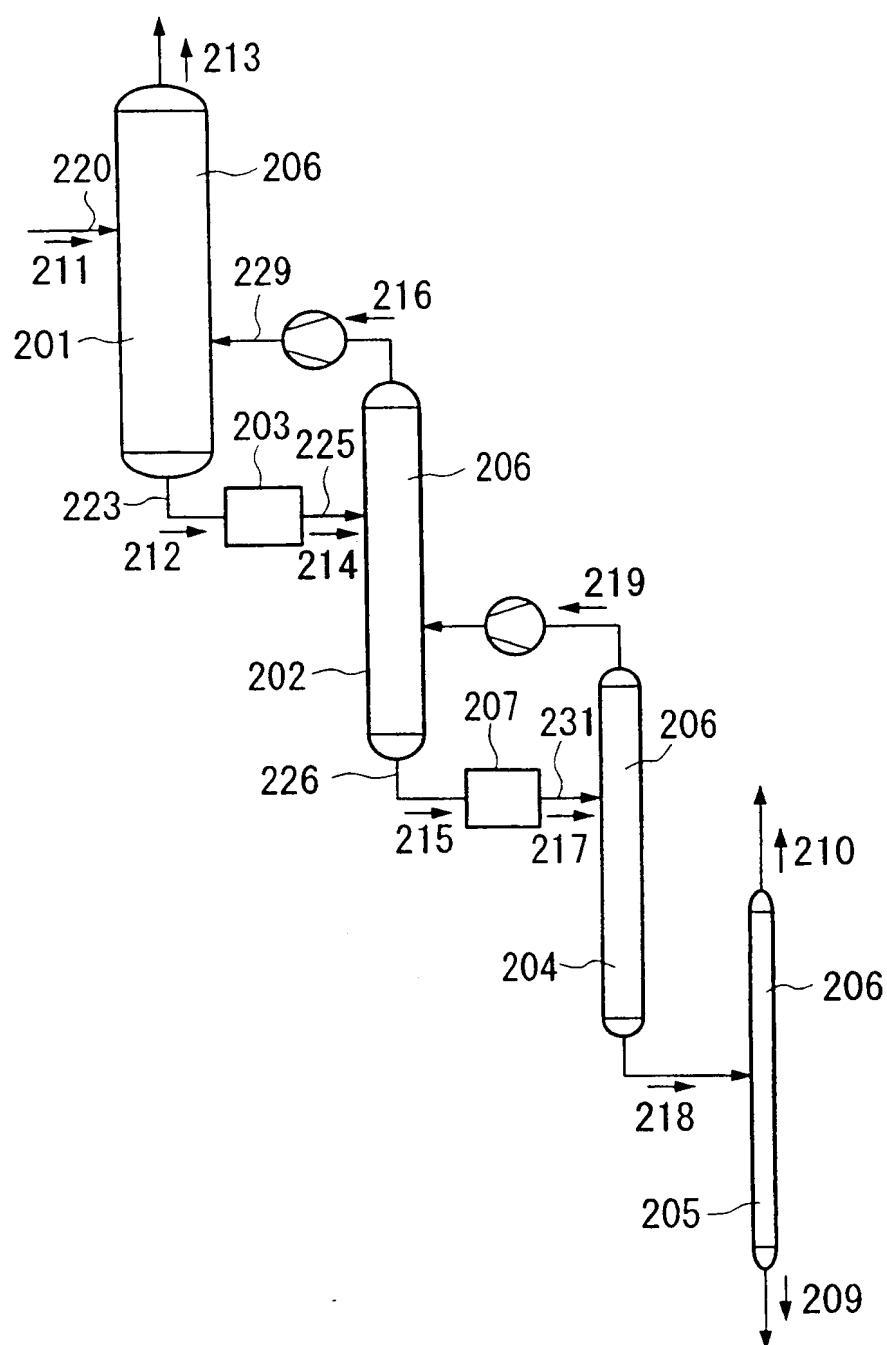
14/24

図 17



15/24

図 18





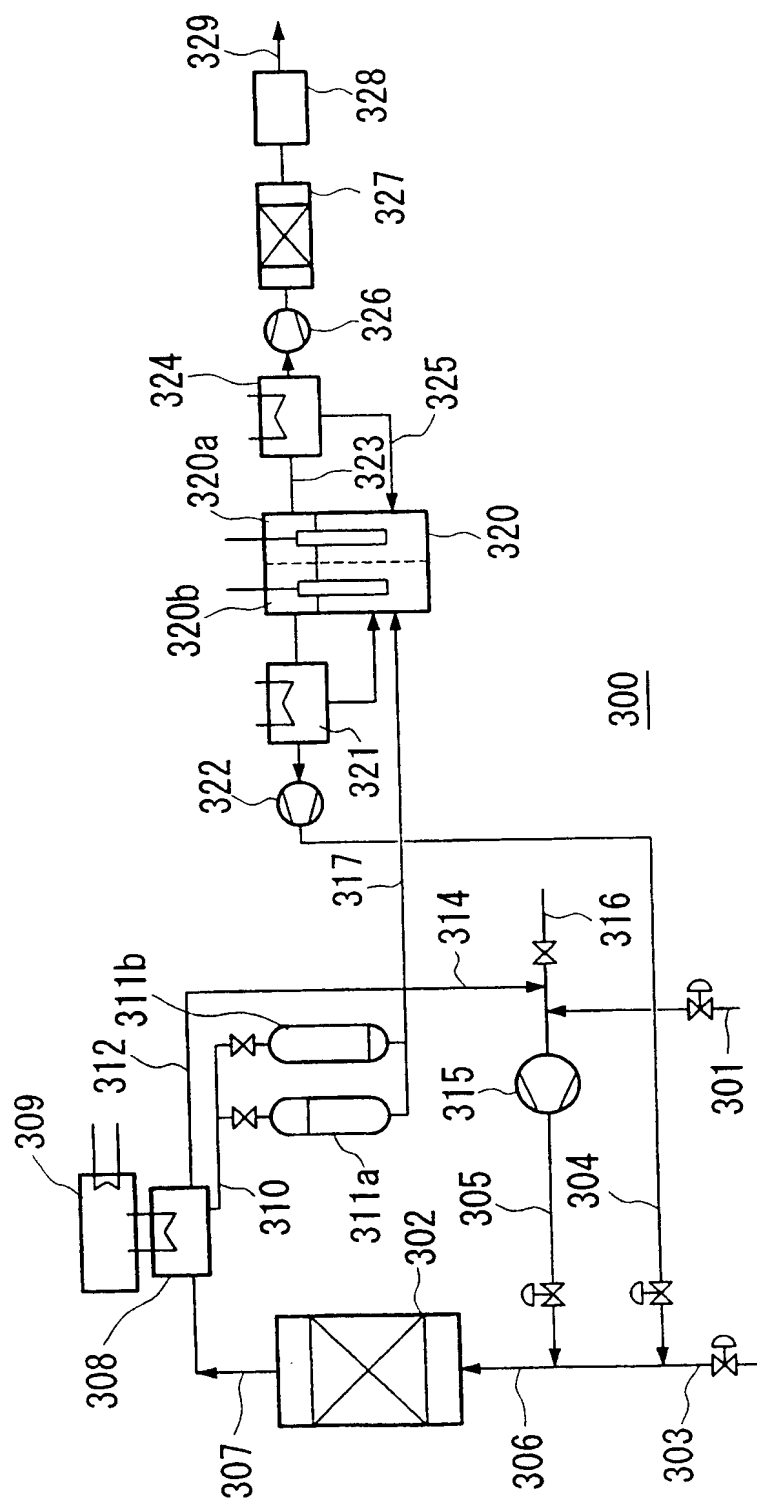

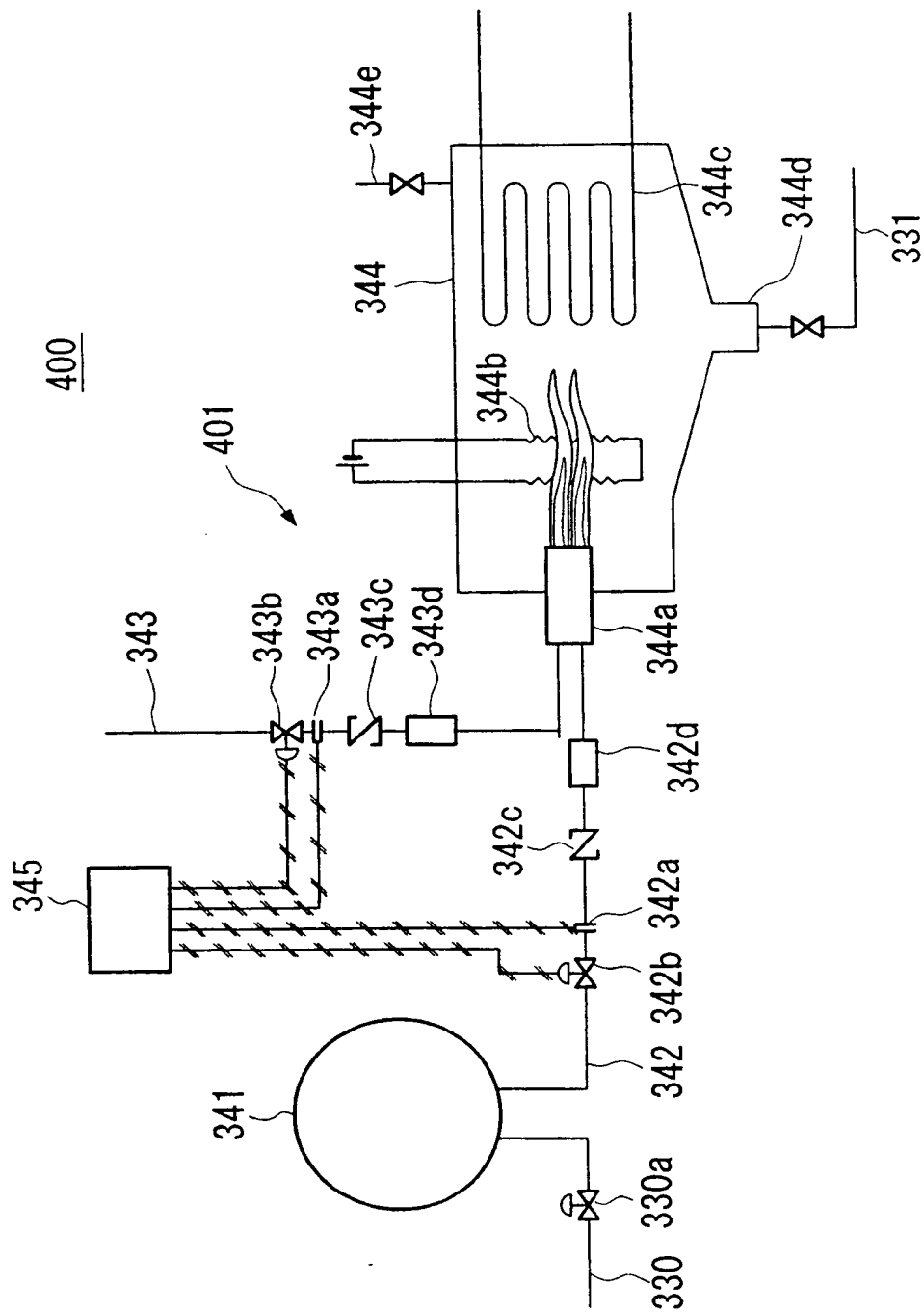
61 

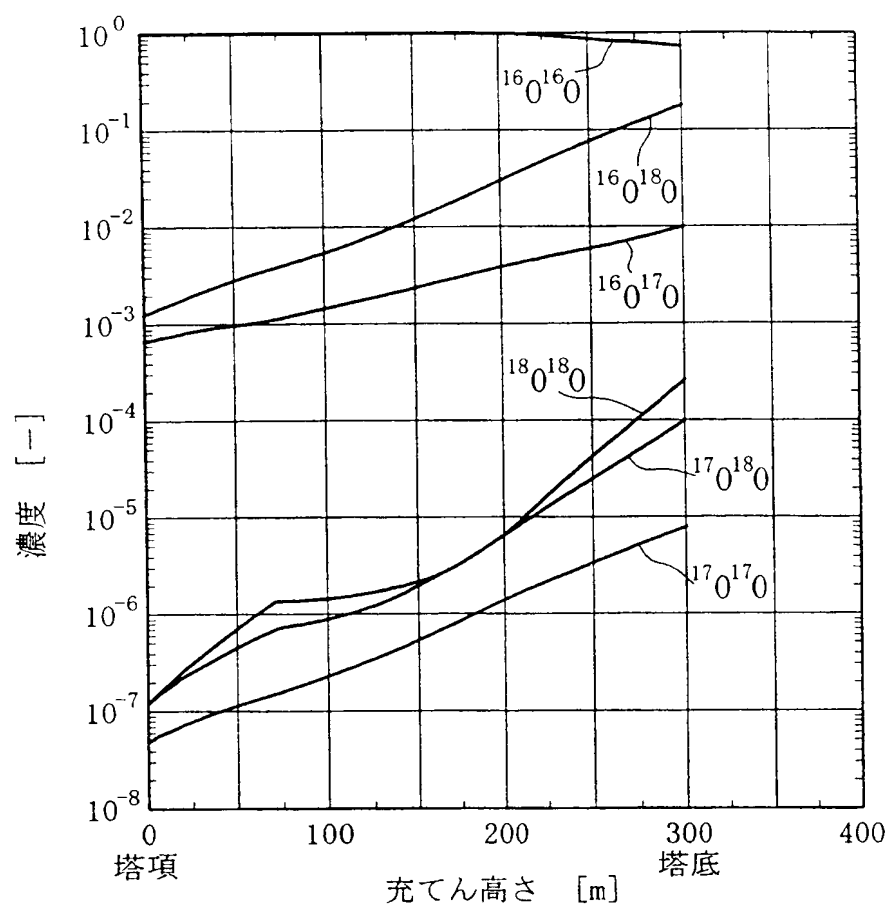
図 20



18/24

図 2 1

第1蒸留塔  
(図17に示す濃縮装置の第1蒸留塔201)

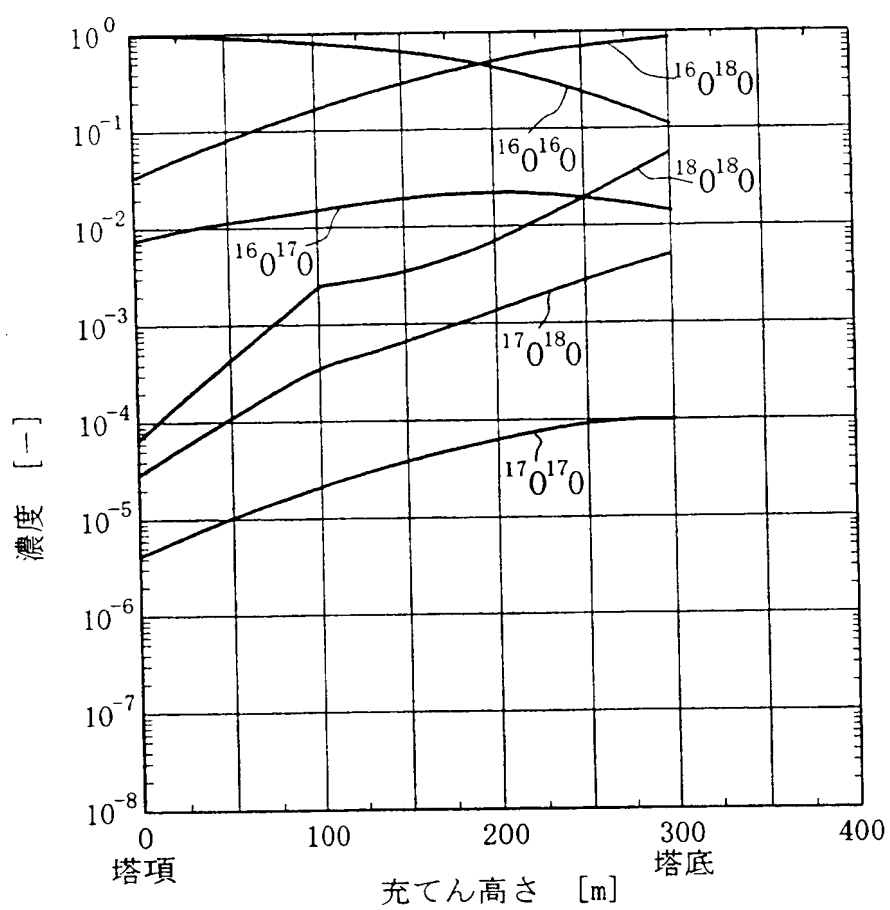


19/24

図 2 2

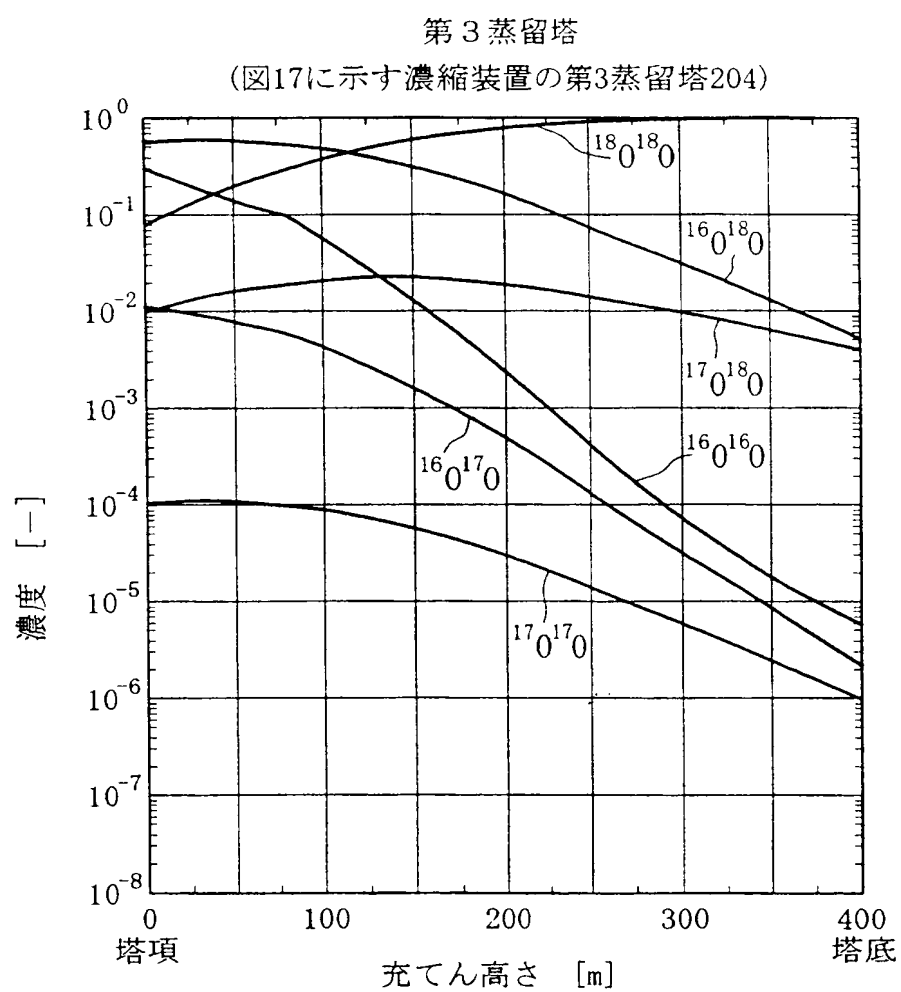
## 第2蒸留塔

(図17に示す濃縮装置の第2蒸留塔202)



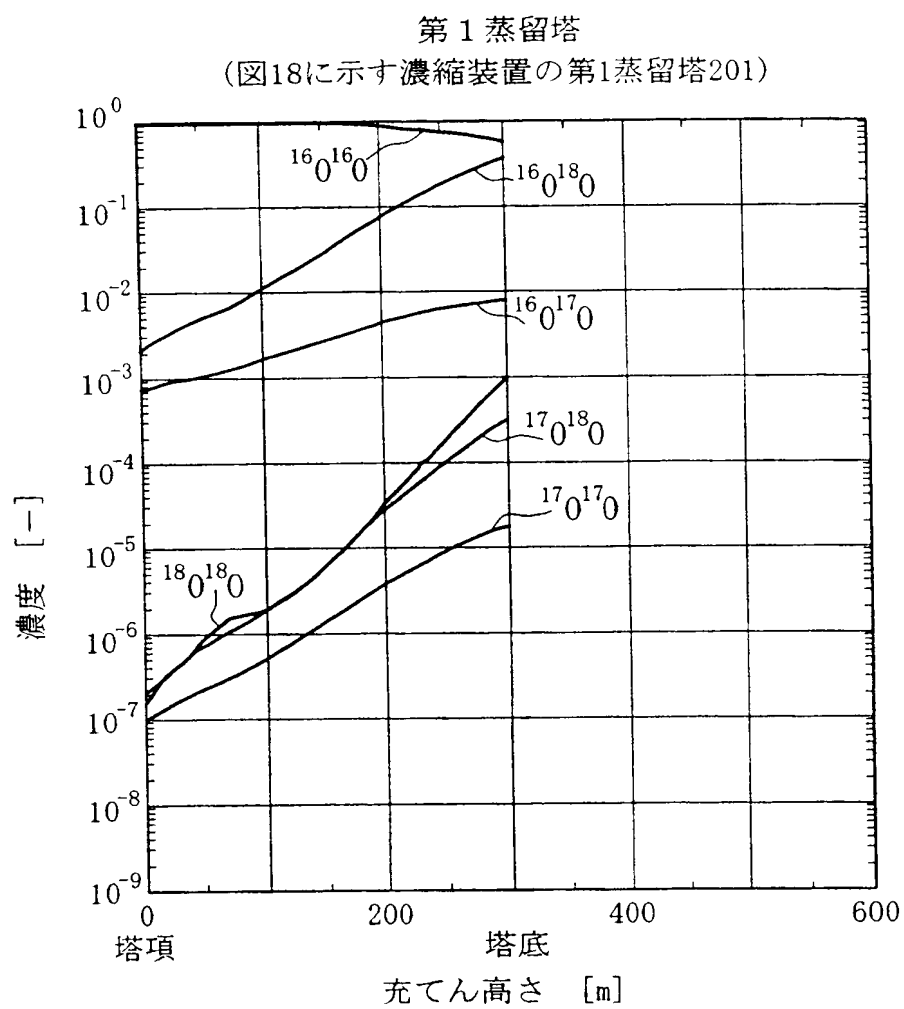
20/24

図 2 3



21/24

図 2 4

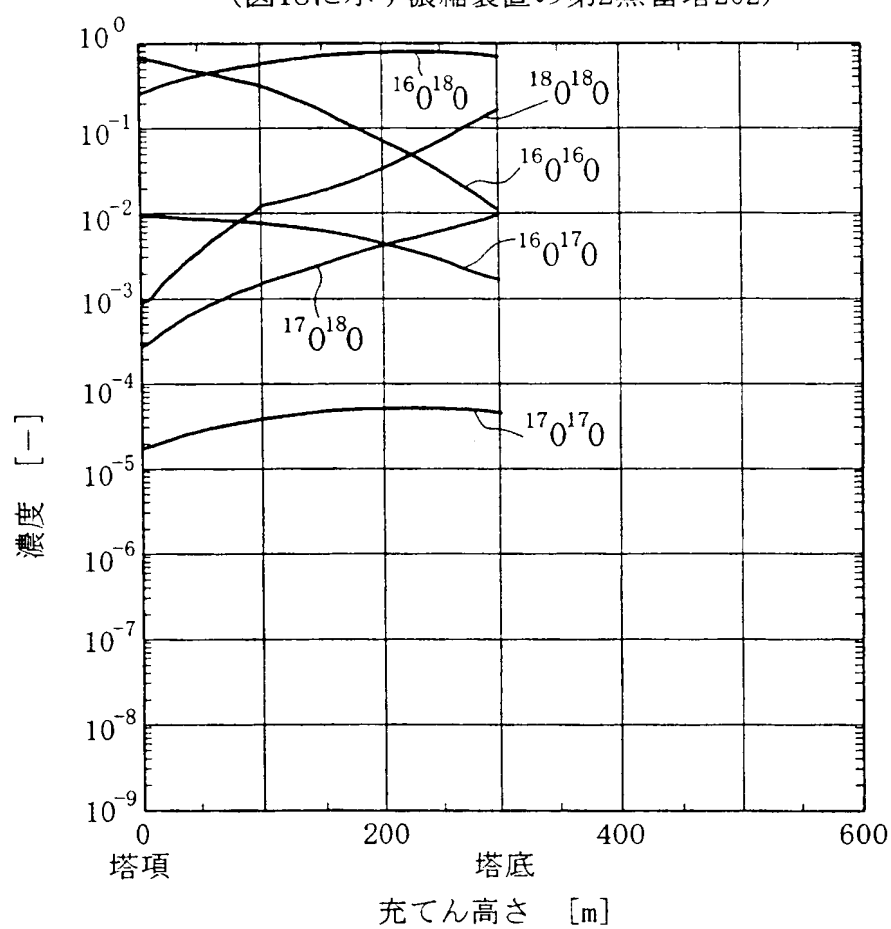


22/24

図 25

## 第2蒸留塔

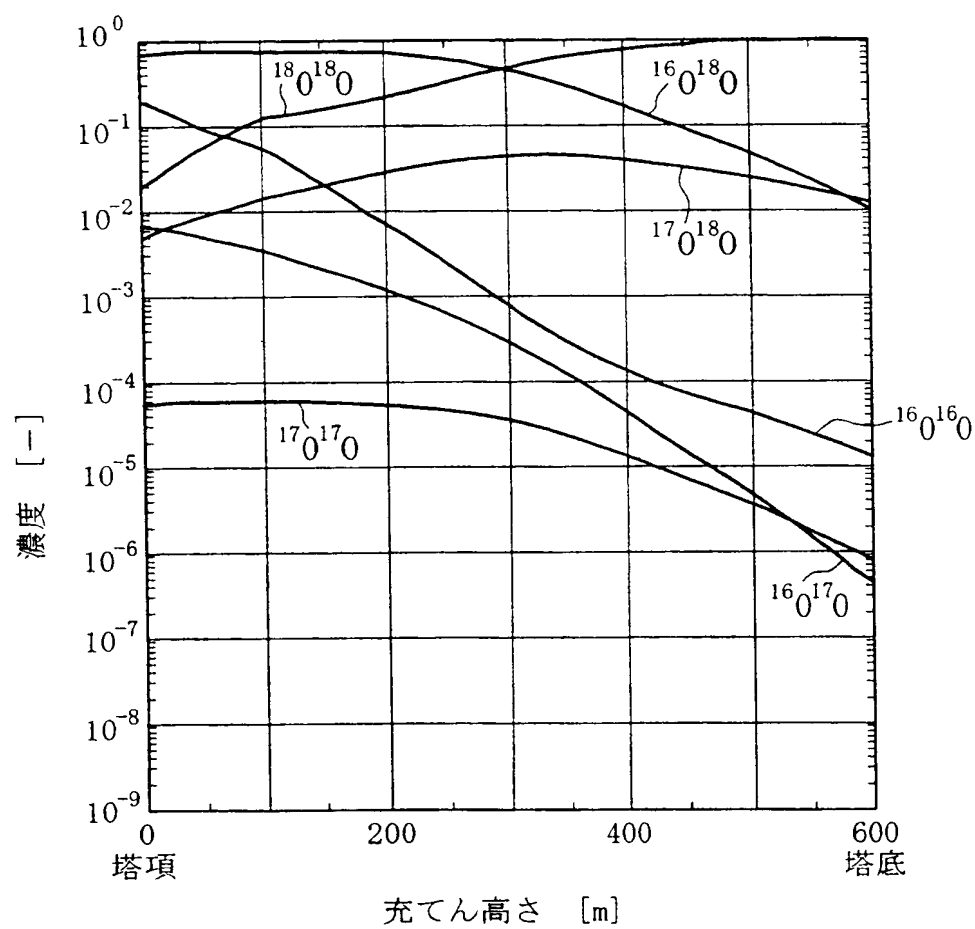
(図18に示す濃縮装置の第2蒸留塔202)



23/24

図 26

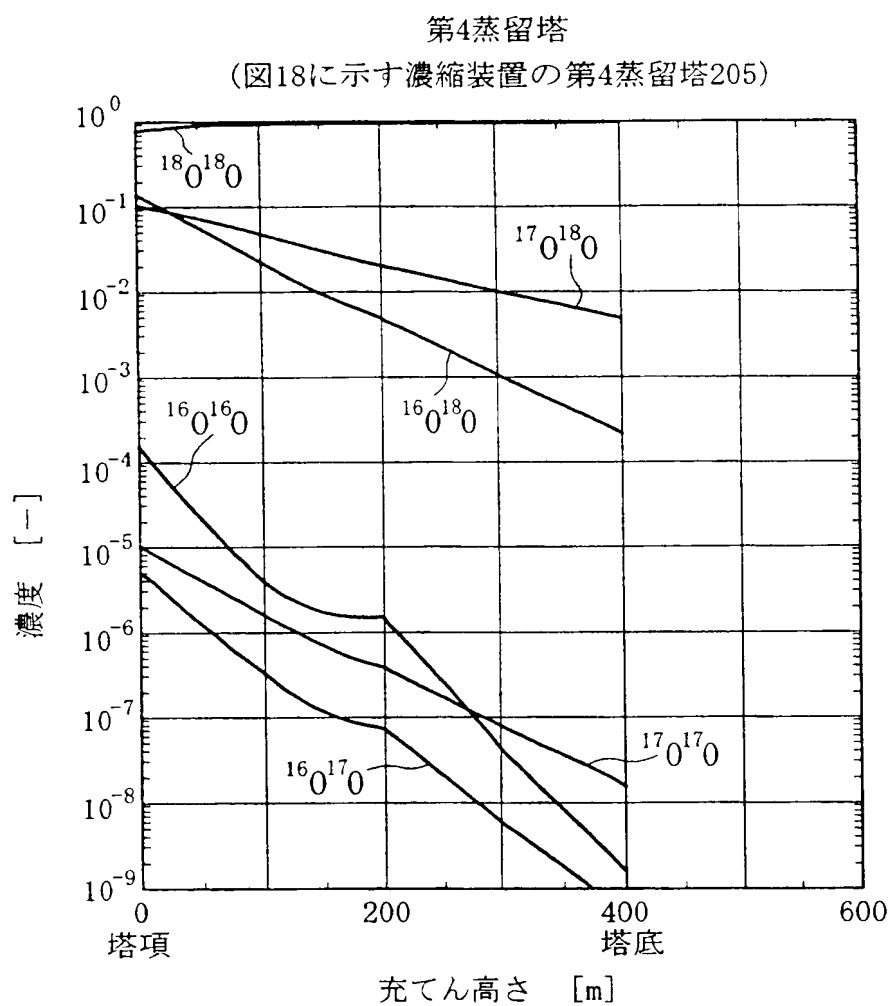
第3蒸留塔  
(図18に示す濃縮装置の第3蒸留塔204)





24/24

図 2 7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06198

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B01D59/04, F25J3/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B01D59/04, F25J3/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI/L (DIALOG)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 07-148419, A (Century Medical K.K.), 13 June, 1995 (13.06.95), Especially, Par. Nos. [0013]~[0023], [0039]~[0040] (Family: none)	1
Y	ibid.	2-4 9-12 24-27 30
A	ibid.	5-8 13-23 28, 29
A	JP, 63-232825, A (SUMITOMO HEAVY INDUSTRIES, LTD.), 28 September, 1988 (28.09.88) (Family: none)	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 January, 2000 (26.01.00)

Date of mailing of the international search report  
08 February, 2000 (08.02.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06198

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, B01D59/04, F25J3/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup>, B01D59/04, F25J3/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996

日本国公開実用新案公報 1971-2000

日本国登録実用新案公報 1994-2000

日本国実用新案掲載公報 1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L (DIALOG)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 07-148419, A (センチュリーメディカル株式会社) 13. 6月. 1995 (13. 06. 95), 特に【0013】～【0023】及び【0039】～【0040】 (ファミリーなし)	1
Y	同上	2-4 9-12 24-27 30
A	同上	5-8 13-23

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 01. 00

国際調査報告の発送日

26. 01. 00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

豊永 茂弘

印

4Q

8418

電話番号 03-3581-1101 内線 3467

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 6 3 - 2 3 2 8 2 5, A (住友重機械工業株式会社) 2 8. 9月. 1 9 8 8 (2 8. 0 9. 8 8) (ファミリーなし)	2 8, 2 9 1 - 3 0